Über die Adsorption in Lösungen.

Habilitationsschrift

durch welche

mit Zustimmung der hohen philosophischen Fakultät

der Universität Leipzig

zu seiner

am Montag, den 29. Oktober 1906, mittags 12 Uhr

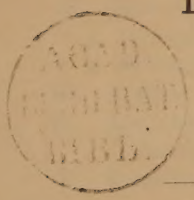
im Auditorium 27 (Albertinum)

zu haltenden Probevorlesung

„Kapillarchemie und Physiologie“

einladet

Dr. Herbert Freundlich.



Leipzig
Wilhelm Engelmann
1906.

Inhalt.

Seite

A. Einleitung 5

B. Experimenteller Teil 7

I. Liegt ein Adsorptionsgleichgewicht vor? 8

II. Der Adsorptionskoeffizient 10

III. Eine allgemeine Gleichung für die Adsorptionsvorgänge . . . 13

IV. Abhängigkeit der Adsorption vom Lösungsmittel und vom gelösten Stoff 17

a. Wässerige Lösungen 17

1. Organische Säuren 17

2. Andere Stoffe 29

b. Nichtwässerige Lösungsmittel:

1. Lösungen in Äthylalkohol 36

2. Lösungen in Benzol 37

3. Lösungen in Äthyläther 39

4. Lösungen in Anisol und Eisessig 40

5. Lösungen in Aceton 42

6. Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure 42

7. Lösungen in glaubersalzhaltigem Wasser 43

V. Einfluss der Temperatur 43

VI. Einfluss der Kohlenart 45

C. Theoretischer Teil 49

I. Die Gestalt der Adsorptionsgleichung 49

II. Stöchiometrie der Adsorption 56

a. Abhängigkeit vom Lösungsmittel und vom gelösten Stoff . . 56

b. Abhängigkeit vom adsorbierenden Stoff 69

III. Einfluss der Temperatur 73

IV. Ähnlichkeit der verschiedenen Oberflächenerscheinungen untereinander 78

V. Nochmals die Gestalt der Adsorptionsgleichung 81

D. Nachträge und Schlusserörterung 85

I. Einige Beobachtungen über Reaktionsbeschleunigung an Kohlenoberflächen und über das Absetzen von Kohlensuspensionen 85

a. Reaktionsbeschleunigung durch Kohle 85

b. Über das Absetzen von Kohlensuspensionen 88

II. Bedeutung der Adsorptionsvorgänge für andere Erscheinungen 91

III. Zusammenfassung 94

A. Einleitung.

Ohne auf die Geschichte der Adsorption gelöster Stoffe an Oberflächen näher einzugehen — die ältere Literatur findet sich ausführlich in Ostwalds Lehrbuch der allgemeinen Chemie (1. Aufl. Band **1**, Seite 778), die neuere in der eben erschienenen ersten Lieferung des Bandes **2**[3] der 2. Auflage desselben Werkes —, möchte ich kurz den gegenwärtigen Umfang unserer Kenntnisse von diesem Gegenstand skizzieren. Das Licht, das die neuere Lösungstheorie über so viele vorher dunkle Gebiete verbreitet hatte, weckte die Hoffnung, dass auch die Adsorptionserscheinungen von diesem Standpunkte aus sich würden bequem übersehen lassen. Diese Hoffnung sollte sich nicht ganz erfüllen: die Untersuchungen von Kroeker[1]), Küster[2]), Schmidt[3]), Appleyard und Walker[4]) und Lagergren[5]) brachten nicht den erwarteten Zusammenhang mit der Theorie der festen Lösungen oder der Dissociation.

Auf die experimentell unzuverlässige Arbeit Kroekers braucht nicht näher eingegangen zu werden, zumal da der einzige Punkt, der in ihr von Interesse ist, später besprochen wird.

Küster unternahm die Untersuchung der Adsorption des Äthers durch Kautschuk und des Jods durch Stärke in der Hoffnung, hier Fälle von festen Lösungen vor sich zu haben. Tatsächlich erwiesen sich die Erscheinungen als komplizierter: bei der Adsorption des Äthers durch Kautschuk lagert sich wahrscheinlich über einer Löslichkeit, d. h. einer Verteilung nach dem Henryschen Satz, eine Oberflächenwirkung; bei der Adsorption des Jods durch Stärke erwies sich zwischen der Konzentration des Jods in der Lösung und in der Stärke eine Exponential-

---

[1]) Dissertation, Berlin 1892.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **13**, 445 (1894) und Lieb. Ann. **283**, 360 (1895).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **15**, 56 (1894).

[4]) Journ. of the Chem. Soc. **69**, 1334 (1896).

[5]) Bigh. t. K. Svenska Ak. Hand. **24**, 2, Nr. 4 u. 5 (1899).

funktion als gültig, wie sie sich später als charakteristisch für die Adsorption an Oberflächen erweisen sollte.

Den Geltungsbereich der eben erwähnten Exponentialfunktion und ihr unterschiedliches Auftreten neben der Verteilung nach Henry lehrten sehr klar die Versuche Schmidts. Kohle in alkoholischen und benzolischen Lösungen des Jods, in wässeriger Essig-, Oxal- und Bernsteinsäurelösung, Zellulose in wässeriger Pikrinsäurelösung, Seide in wässeriger Eosin- und Malachitgrünlösung gaben keine Henrykonstante, wohl aber liess sich die eben genannte Exponentialfunktion anwenden; dagegen verteilten sich einige anorganische Salze (KCl, K_2SO_4 u. a.) zwischen den beiden Phasen eines Kieselsäuregels nach dem Henryschen Satz.

Die Untersuchung Appleyards und Walkers an Seide in wässerigen und alkoholischen Lösungen organischer Säuren bedeutet nicht nur eine Bestätigung jener Exponentialfunktion; sie zeigte weiter, dass es sich um gut definierte Gleichgewichtserscheinungen handelte, die sich von beiden Seiten erreichen lassen, und die sich scharf von chemischen Vorgängen (Verhalten von Diphenylamin in Pikrinsäurelösung) unterscheiden. Die Hoffnung der genannten Forscher, dass sich ein Zusammenhang zwischen der Stärke der Säuren und ihrer Adsorption finden würde, erfüllte sich nicht, wohl aber wurde eine auffallend stärkere Adsorption der aromatischen Säuren — soweit sie keine Sulfogruppe enthielten — vor den aliphatischen beobachtet.

Auch Lagergren scheint eine Beziehung zwischen Dissociation und Adsorption vermutet zu haben; der experimentelle Teil seiner Arbeit lehrt aber nur, dass anorganische Salze überhaupt sehr schwach adsorbiert werden. Von Interesse sind seine theoretischen Überlegungen, die aber erst später erörtert werden können.

Der Wert der Untersuchungen von Lachaud[1]), von Georgievics[2]) und Biltz[3]) liegt vor allem darin, dass sie über die Adsorption hochmolekularer Stoffe Licht verbreiten und so die Brücke schlagen zur Erklärung vieler Vorgänge beim Färben, bei der Wechselwirkung von Toxinen und Antitoxinen usw. Auch hier findet sich die mehrfach erwähnte Exponentialfunktion wieder.

---

[1]) Compt. rend. **122,** 1328 (1896) und Bull. d. l. soc. chim. d. Paris **15,** 1105 1109 u. 1116 (1896).

[2]) Siehe u. a. Wiener Monatshefte **15,** 705 (1894) und mit E. Löwy zusammen Wiener Monatshefte **16,** 345 (1895).

[3]) Siehe u. a. Ber. d. d. chem. Ges. **38,** 2963 (1905) und Zeitschr. f. physik. Chem. **48,** 615 (1904).

Dieser kurze Überblick lässt erkennen, dass die bisherigen Untersuchungen einesteils besondere Fragen in den Vordergrund schieben, andernteils nicht in vollem Umfang durchgeführt worden sind, weil sich gewisse Erwartungen allgemeiner Natur nicht bestätigten. Es schien deshalb zunächst nötig zu sein, durch weitere Versuche zu begründen, wie weit es sich tatsächlich um Gleichgewichtserscheinungen handele, welche Bedeutung die bisher meist beobachtete Exponentialfunktion habe usw.

B. Experimenteller Teil.

Zu den Versuchen wurde als adsorbierender Stoff Kohle gewählt, obwohl von einem chemisch gut definierten Stoff dabei nicht die Rede ist; ausschlaggebend für die Wahl war die praktisch völlige Unlöslichkeit und die ausgesprochene Adsorptionsfähigkeit derselben, ferner die Leichtigkeit, mit der grössere, in sich gleiche Mengen beschafft werden können.

Lösungsmittel und gelöster Stoff wurden in möglichst weitem Umfange variiert. Besonders eingehend wurden die wässerigen Lösungen organischer Säuren untersucht; die genaue Kenntnis, die man von ihrer Dissociation besitzt, ihre verhältnismässig grosse Beständigkeit, ihre bequeme Analysierbarkeit und die Aussicht, Vergleiche mit den Ergebnissen von Appleyard und Walker[1]) ziehen zu können, waren hierfür bestimmend; vor allem aber auch der Umstand, dass sie von Kohle stark adsorbiert werden. Es wurde nicht verkannt, dass die Dissociation und die Möglichkeit einer Oxydation Fehlerquellen bedeuteten; die experimentellen Ergebnisse lassen aber selbst erkennen, wie weit diese in Betracht kommen.

Der Gang der Versuche ergab sich von selbst: abgewogene Kohlenmengen wurden mit abgemessenen Mengen einer Lösung bekannter Konzentration in einem Thermostaten (meist von 25°) geschüttelt, bis ein Gleichgewicht eintrat, und der Gehalt an gelöstem Stoff dann wieder bestimmt. Die Kohle wurde ihrer starken Hygroskopizität wegen gewöhnlich aus mit Gummistopfen verschlossenen Glasröhrchen zurückgewogen. Wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt ist, wurden stets in etwa 100 ccm enthaltenden Flaschen 50 ccm der vorgewärmten Lösung zur Kohle gebracht. Die Flaschen hatten eingeschliffene Glasstöpsel und trugen zum Schutz gegen das Thermostatenwasser einen Gummihut. Es zeigte sich später, dass sich das Gleichgewicht so rasch einstellt,

[1]) loc. cit.

dass es völlig ausreicht, wenn man die im Thermostaten befindlichen Flaschen einige Male mit der Hand schüttelt. Hatte sich das Gleichgewicht eingestellt, so wurde das Schütteln unterbrochen und die Flaschen mit gelüfteten Stopfen in den Thermostaten gehängt, damit sich die Kohle absetzte. Beim Herausheben der für die Analyse nötigen Flüssigkeitsmengen trug die Pipette unten ein mit einem Wattebausch gestopftes Glasröhrchen. Dass zunächst einige Kubikzentimeter Flüssigkeit durchgesogen wurden, um etwaige Konzentrationsänderungen durch die Watte zu vermeiden, versteht sich. Titriert wurden verdünnte Säurelösungen mit Barytwasser, konzentrierte mit CO_2-freier Natronlauge (Indikator: Phenolphtaleïn), Alkalien mit Salzsäure (Indikator: Methylorange); Chlor- und Bromwasser wurden jodometrisch bestimmt. Zu den meisten Versuchen diente Mercks mit Säuren gereinigte Blutkohle, die ohne weiteres verwendet wurde, da eine nochmalige Reinigung keine Veränderung ihrer Fähigkeit zu adsorbieren mit sich brachte (siehe näheres Seite 45). Die benutzten Präparate waren die reinsten von Merck und Kahlbaum.

I. Liegt ein Adsorptionsgleichgewicht vor?

Zunächst musste entschieden werden, ob man es tatsächlich mit Gleichgewichten zu tun habe. Die Frage konnte unzweideutig bejaht werden, wie die nachfolgenden Versuche zeigen. Diese wurden folgendermassen angestellt: einmal wurde eine bestimmte Kohlenmenge mit 100 ccm einer Lösung geschüttelt; ein andermal wurde eine gleichgrosse Kohlenmenge erst mit 50 ccm einer doppelt so konzentrierten Lösung ins Gleichgewicht gebracht, dann mit 50 ccm Wasser versetzt und aufs neue bis zum Gleichgewicht geschüttelt. Die in beiden Fällen gefundenen Endkonzentrationen mussten den gleichen Wert haben. Die nachfolgende Tabelle enthält das Ergebnis der Versuche, die alle mit der erwähnten Merckschen Blutkohle angestellt wurden.

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ist ausserordentlich gross, wie folgende Versuche lehren: 0·871 g Blutkohle wurden mit 50 ccm einer 0·06832 molaren Essigsäurelösung einmal mit der Hand geschüttelt und 20 Minuten absetzen gelassen; es ergab sich eine Gleichgewichtskonzentration von 0·0561 Mol im Liter. Als man nochmals in derselben Weise umschüttelte und ebenso lange absetzen liess, ergab sich 0·05552 Mol im Liter. Ein Versuch, bei dem gleich 30 Minuten lang geschüttelt wurde, und bei dem die Kohle ebenso lange zum Absetzen brauchte, ergab 0·05582 Mol im Liter. (Hier war die Kohlenmenge etwas anders; aber es wird sich später finden, wie man für jede

Tabelle 1.

Wässerige Lösungen.

Gelöster Stoff	Kohlenmenge (in g)	c (Gleichgewichtskonzentration; Mol im Liter)	Bemerkungen
1. Essigsäure (25°)	1	0·06078	Mit 100 ccm einer 0·0688 molaren Lösung 20·5 Stunden geschüttelt.
2. „	„	0·06085	Ebenso.
3. „	„	0·06064	Mit 50 ccm einer 0·1376 molaren Lösung 21 Stunden geschüttelt, dann mit 50 ccm Wasser verdünnt und 1 Stunde geschüttelt.
4. „	„	0·06085	Wie 3, nur dass 3 Stunden lang nach dem Wasserzusatz geschüttelt wurde.
o-Nitrobenzoesäure (25°)	0·5	0·00542	Mit 100 ccm einer 0·01444 molaren Lösung 1 Stunde lang geschüttelt.
„	„	0·00544	Mit 50 ccm einer 0·02888 molaren Lösung 1 Stunde lang geschüttelt, dann mit 50 ccm Wasser versetzt und 21 Stunden lang geschüttelt.
Brom (0°)	0·3	0·02975	Mit 100·2 ccm einer 0·05015 molaren Lösung mit der Hand geschüttelt.
„	„	0·02965	Mit 50·08 ccm einer 0·1003 molaren Lösung geschüttelt. Nach 45 Minuten mit 50·08 ccm Wasser versetzt und wieder mit der Hand geschüttelt.
Benzolische Lösungen.			
Benzoesäure (25°)	1	0·1177	Mit 100 ccm einer 0·1321 molaren Lösung mit der Hand geschüttelt.
„	„	0·1179	Mit 50 ccm einer 0·2642 molaren Lösung geschüttelt, nach 2 Stunden mit 50 ccm Benzol versetzt und nochmals geschüttelt.

beliebige Kohlenmenge bei gegebener Gesamtmenge des gelösten Stoffes die Gleichgewichtskonzentration berechnen kann.) Es hatte sich also nach dem ersten Umschütteln das Gleichgewicht praktisch eingestellt.

Unter diesen Umständen konnte die von Ostwald[1]) beobachtete Erscheinung, dass sich das Gleichgewicht von der andern Seite rascher einstellt, nicht wiedergefunden werden. Wie gross auch diese Geschwindigkeit ist, zeigt folgender Versuch: 1·09 g Blutkohle wurde mit 50 ccm einer 0·1366 molaren Essigsäurelösung 22 Stunden geschüttelt; dann wurden 50 ccm Wasser zugegeben, einmal umgerührt und 20 Minuten absetzen gelassen; es ergab sich eine Endkonzentration von:

[1]) Stöchiometrie (I. Aufl.), 789.

0·06159 Mol im Liter, statt:
0·06175 „ „ „
(wie aus einer andern Kohlenmenge berechnet worden war).

Die Schnelligkeit, mit der das Adsorptionsgleichgewicht eintritt, gibt einem auch die Mittel in die Hand, die Adsorption von Stoffen zu untersuchen, die an der Kohlenoberfläche chemische Veränderungen erfahren. Diese letztern äussern sich darin, dass auf die erste rasche Abnahme der Konzentration eine weitere langsame Abnahme sich anschliesst, aus deren Verlauf man bequem auf den wahrscheinlichen Anfangswert der Konzentration nach der Adsorption extrapolieren kann.

II. Der Adsorptionskoeffizient.

So eindeutig sich die Frage nach dem Gleichgewicht beantworten lässt, so unübersichtlich gestaltet sich beim ersten Eindringen der Zusammenhang zwischen Gleichgewichtskonzentration und adsorbierter Menge. Es liegt zunächst nahe, eine Analogie zwischen diesen Vorgängen und der Verteilung nach dem Henryschen Satze zu ziehen; man würde demgemäss eine Oberflächenkonzentration des adsorbierten Stoffes als Verhältnis der adsorbierten Menge x zur Oberfläche ω definieren; da letztere nicht sicher bekannt ist, wird man als proportionale Grösse die Menge des adsorbierenden Stoffes, also die Kohlenmenge m, setzen und wird zusehen, ob irgend eine Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonzentration c und der Oberflächenkonzentration $\frac{x}{m}$ gültig ist; dieses Verhältnis $c : \frac{x}{m}$ kann man nach Ostwalds[1]) Vorgang als Adsorptionskoeffizienten bezeichnen.

Dieser ist nun nicht konstant, wie es der Fall sein müsste, wenn ein Verteilungssatz nach Henry gälte, sondern nimmt mit steigender Konzentration in der Lösung ab. Graphisch tritt dies deutlich aus Fig. 1 hervor, wo als Abszisse die Konzentration c, als Ordinate die Oberflächenkonzentration $\frac{x}{m}$ aufgetragen ist; zum Vergleich ist die durch den Nullpunkt gehende Gerade gezeichnet, die ein Verhalten nach dem Henryschen Satz verdeutlicht.

Analytisch drückt sich die Beziehung zwischen c und $\frac{x}{m}$ durch die schon in der Einleitung mehrfach erwähnte Exponentialfunktion

$$\frac{x}{m} = \beta c^{\frac{1}{p}} \qquad (1)$$

[1]) Lehrbuch d. allgem. Chem. 2,[3] (2. Aufl.) 252.

aus, wo β und p von der Temperatur und der Art des gelösten Stoffes abhängige Konstanten sind.

Wie weit sich diese Formel auch bei meinen Versuchen erfüllt, ersieht man aus Fig. 2 und den Tabellen 2—4, wo drei willkürlich herausgegriffene Reihen, die mit Blutkohle bei 25° angestellt wurden, aufgeführt sind. Zur Erläuterung braucht nur bemerkt zu werden: Logarithmiert man Gleichung (1), so erhält man die Gleichung einer Geraden; in der Tat liegen, — wie Fig. 2 zeigt, wo lg c und lg $\frac{x}{m}$ als Ordinaten gewählt sind, — die gefundenen Punkte praktisch auf einer geraden Linie; die schwach konkave Neigung zur lg c-Achse hin bei grossen Konzentrationen wird später ihre wahrscheinliche Erklärung finden. Die in den Tabellen 2—4 angegebenen Werte von β und $\frac{1}{p}$ wurden aus den logarithmischen Diagrammen durch graphische Interpolation[1]) erhalten.

Tabelle 2.

Essigsäure. $\beta = 2{\cdot}606$ $\frac{1}{p} = 0{\cdot}425$

c (in Millimolen im ccm)	$\frac{x}{m}$ (in Millimolen pro g.)	
	beob.	ber.
0·0181	0·467	0·474
0·0309	0·624	0·596
0·0616	0·801	0·798
0·1259	1·11	1·08
0·2677	1·55	1·49
0·4711	2·04	1·89
0·8817	2·48	2·47
2·785	3·76	4·01

[1]) Diese wurde folgendermassen ausgeführt: mit dem Transporteur wurden die Richtungen der Verbindungslinien je zweier Punkte bestimmt. Der Tangens des Mittelwertes dieser Winkel ist gleich $\frac{1}{p}$; darauf wurde eine Gerade von dieser Richtung gezogen und die Abstände der gefundenen Punkte von ihr gemessen. Zog man nun in einem Abstand gleich dem Mittelwert dieser Abstände eine Parallele zu der Hilfsgeraden, so ergab der Abstand ihres Schnittpunktes mit der lg $\frac{x}{m}$-Achse vom Nullpunkt den Wert von lg β. Die Werte „$\frac{x}{m}$ berech." konnten dann auch graphisch interpoliert werden.

Tabelle 3.

Propionsäure. $\beta = 3{\cdot}463$ $\frac{1}{p} = 0{\cdot}354$

c (in Millimolen im ccm)	$\frac{x}{m}$ (in Millimolen pro g.) beob.	ber.
0·0201	0·785	0·87
0·0516	1·22	1·40
0·1298	1·71	1·68
0·2466	2·11	2·11
0·6707	2·94	3·01
1·580	3·78	4·07

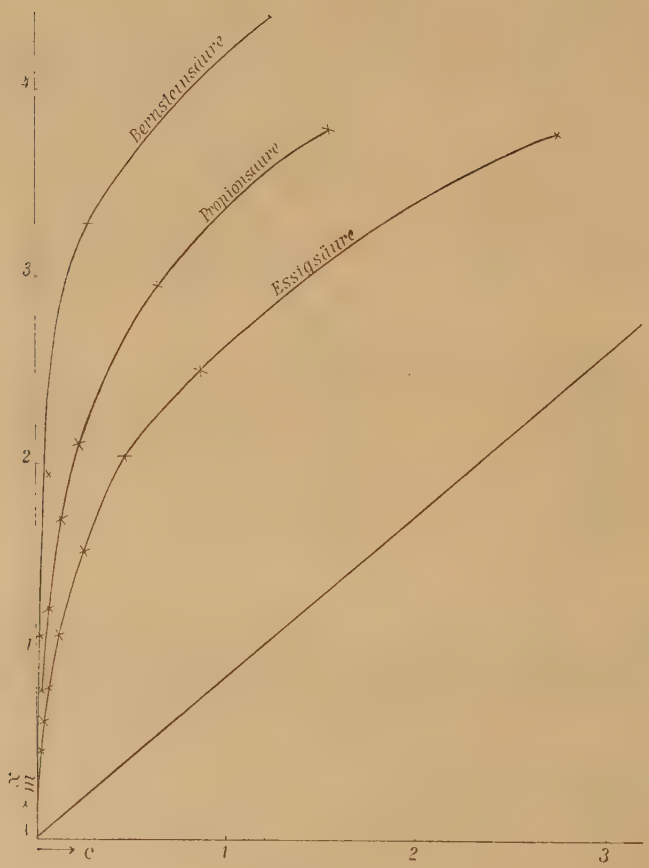


Fig 1.

Tabelle 4.

Bernsteinsäure. $\beta = 4.426$ $\frac{1}{p} = 0.274$

c (in Milliäquivalenten im ccm)	$\frac{x}{m}$ (in Milliäquivalenten pro g.) beob.	ber.
0·0076	1·09	1·16
0·0263	1·70	1·63
0·0477	1·95	1·92
0·2831	3·26	3·13
1·161	4·37	4·59

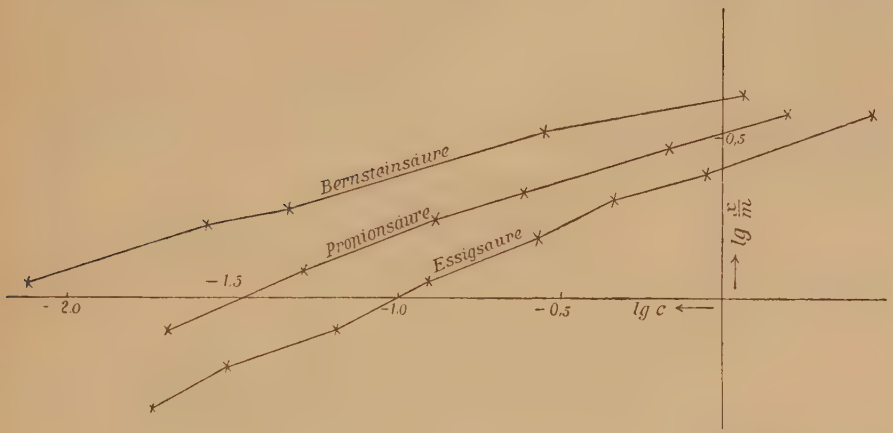


Fig. 2.

III. Eine allgemeine Gleichung für die Adsorptionsvorgänge.

Wenn auch die durch Gleichung (1) dargestellte Exponentialfunktion zunächst befriedigend die Beziehungen zwischen adsorbierter Menge und Gleichgewichtskonzentration wiedergibt, so erweist sie sich doch als nicht ausreichend, wenn man sie einer anderen Belastungsprobe unterwirft. Ihre Unzulänglichkeit tritt zutage, wenn man die Frage aufwirft: wie ändert sich die Gleichgewichtskonzentration bei gegebener Gesamtmenge des gelösten Stoffes?[1]) Die Antwort, die Gleichung:

[1]) Diese Frage liegt deshalb nahe, weil es bei der Hygroskopizität der Kohle unbequem ist, bei Vergleichsversuchen gleiche Mengen abzuwägen; es ist daher beim Experimentieren ein Bedürfnis, einen Zusammenhang zwischen Kohlenmenge und Gleichgewichtskonzentration zu kennen, um so auch zwei mit verschiedenen Kohlemengen ausgeführte Versuche (unter sonst gleichen Bedingungen) als Vergleichsversuche benutzen zu können.

$$\frac{x}{m} = \beta c^{\frac{1}{p}} = \beta \left(\frac{a-x}{v}\right)^{\frac{1}{p}}$$

(wo a die Gesamtmenge des gelösten Stoffes und v das Flüssigkeitsvolumen bedeutet) darauf gibt, ist recht kompliziert. Die Differentialgleichung für die gesuchte Beziehung wird erhalten, wenn man die Gleichung nach x und m partiell differentiiert; es ergibt sich

$$dx = \frac{x}{m} \frac{p\,(a-x)}{p\,(a-x)+x}\, dm.$$

Dagegen erhält man auf Grund der experimentellen Untersuchung die einfache Formel:

$$dx = \lambda \frac{a-x}{v}\, dm \qquad (2)$$

wo λ eine von der Kohlenmenge unabhängige Grösse ist. Gleichung (2) integriert lautet:

$$\frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = \lambda \qquad (3)$$

In wie weitem Bereich diese Beziehung gültig ist, lehren die nachfolgenden Tabellen:

Tabelle 5.

Adsorbierender Stoff: mit Säuren gereinigte Blutkohle.
Gelöster Stoff: Essigsäure.
a = 6·5175 Millimole im Volumen v = 50 ccm enthalten.

m (in g)	$a-x$ (in Millimolen)	λ
0·187	6·3084	8·71
0·338	6·1267	9·15
0·765	5·6539	9·29
1·234	5·2100	9·06
1·957	4·5780	9·02
3·445	3·5946	8·63

Tabelle 6.

Adsorbierender Stoff: reinste Tierkohle (Merck). Gelöster Stoff: Bernsteinsäure.
a = 4·769 Milliäquivalente im Volumen v = 50 ccm enthalten.

m (in g)	$a-x$ (in Milliäquivalent)	λ
1·200	2·5130	26·7
3·084	0·9594	26·0
3·507	0·7921	25·6
3·932	0·5941	26·5

Die hier gefundene Beziehung ist zum Teil (soweit sie in den Tabellen 5 und 6 enthalten ist) bereits in groben Umrissen von Kroeker[1]) beobachtet worden.

[1]) loc. cit.

Tabelle 7.

Adsorbierender Stoff: Blutkohle (wie in Tabelle 5). Gelöster Stoff: Essigsäure.

m (in g)	v (in ccm), in denen	a bzw.	$a-x$ Millimole enthalten waren	λ
0·689	50	10·458	9·553	6·57
0·791	„	„	9·461	6·33
1·577	100	20·916	18·812	6·72
1·691	„	„	18·655	6·77
1·647	150	31·374	29·101	6·85
3·208	„	„	27·170	6·73
2·941	200	41·832	38·035	6·47
3·020	„	„	37·830	6·66

λ ist noch eine Funktion von a und v, und zwar, wie aus Tabelle 7 hervorgeht, von deren Verhältnis; denn ist dies konstant, wie es dort der Fall ist, so bleibt auch λ konstant. Für ein wechselndes Verhältnis von a zu v ergab sich empirisch durch Betrachtung der λ-$\frac{a}{v}$ bzw. $\lg \lambda$-$\lg \frac{a}{v}$-Kurven folgende Gleichung:

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = \alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{-\frac{1}{n}} \qquad (4)$$

wo α und n Grössen sind, die bloss von der Temperatur und der Art des gelösten Stoffes abhängen.

Die Belege für diese Formel finden sich im folgenden Abschnitt, ebenso Betrachtungen darüber, in welchen Grenzen die Beziehung gilt. Ehe hierzu geschritten wird, müssen eine Reihe anderer Punkte erörtert werden.

Zunächst fragt sich: Wie reimt sich Formel (4) mit Formel (1):

$$\frac{x}{m} = \beta c^{\frac{1}{p}} = \beta \left(\frac{a-x}{v}\right)^{\frac{1}{p}},$$

die ja die gleiche Gruppe von Beziehungen wiederzugeben bestrebt ist? Es zeigt sich nun, dass letztere Gleichung aus (4) durch Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung hervorgeht. Zum Beweise entwickelt man (4) in Reihen, und zwar ergibt die linke Seite:

$$\frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = -\frac{v}{m} \ln \left(1-\frac{x}{a}\right) = \frac{v}{m} \left\{\frac{x}{a} + \frac{1}{2}\left(\frac{x}{a}\right)^2 + \cdots\right\}$$

$$= \frac{v}{a} \cdot \frac{x}{m} \left\{1 + \frac{1}{2}\,\frac{x}{a} + \cdots\right\},$$

demgemäss:

$$\frac{x}{m} \left\{1 + \frac{1}{2}\,\frac{x}{a} + \cdots\right\} = \alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{1-\frac{1}{n}} = \alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{\frac{1}{q}} \quad \text{wo } \frac{1}{q} = 1 - \frac{1}{n}$$

ist; die rechte Seite entwickelt[1]), gibt:

$$\alpha\left(\frac{a}{v}\right)^{\frac{1}{q}} = \alpha\left(\frac{a-x}{v}+\frac{x}{v}\right)^{\frac{1}{q}} = \alpha\left(\frac{a-x}{v}\right)^{\frac{1}{q}}\left(1+\frac{x}{a-x}\right)^{\frac{1}{q}}$$

$$= \alpha\left(\frac{a-x}{v}\right)^{\frac{1}{q}}\left(\frac{a}{a-x}\right)^{\frac{1}{q}} = \alpha\left(\frac{a-x}{v}\right)^{\frac{1}{q}}\left(1-\frac{x}{a}\right)^{-\frac{1}{q}}$$

$$= \alpha\left(\frac{a-x}{v}\right)^{\frac{1}{q}}\left\{1+\frac{1}{q}\frac{x}{a}+\cdots\right\}.$$

Folglich:

$$\frac{x}{m} = \alpha\left(\frac{a-x}{v}\right)^{\frac{1}{q}}\frac{1+\frac{1}{q}\frac{x}{a}+\cdots}{1+\frac{1}{2}\frac{x}{a}+\cdots}. \qquad (5)$$

Vernachlässigt man also schon die zweiten Glieder, so erhält man Gleichung (1), und zwar ist $\beta = \alpha$ und $\frac{1}{p} = \frac{1}{q} = 1-\frac{1}{n}$; aus dem Umstand, dass $\frac{1}{n}$ und damit $\frac{1}{p}$ meist nicht sehr von $\frac{1}{2}$ verschieden ist, wird begreiflich, dass Gleichung (1) der Wahrheit so nahe kommt; anderseits ist klar, dass eine Besonderheit, wie die Gültigkeit der Gleichung:

$$dx = \lambda\frac{a-x}{v}dm,$$

an der entwickelten und analytisch völlig andern Form von (1) nicht mehr zutage tritt.

Aus (5) geht ferner ohne weiteres hervor, dass Gleichung (4) die Bedingung erfüllt, die sie als Gleichgewichtsgleichung erfüllen muss: nämlich von den absoluten Mengen der Phasen (also von v und m) unabhängig zu sein; die höhern Glieder enthalten weder v noch m und, da Gleichung (1) die genannte Beziehung erfüllt, tut es somit auch Gleichung (4).

Es muss noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass nach der Art, wie die Versuche angestellt wurden, zwar $\frac{a}{v}$ die Bedeutung der „anfänglichen Konzentration" besitzt, dass es sich aber tatsächlich um das Verhältnis der Gesamtmenge des gelösten Stoffes zum Volumen handelt. Lässt man also aus einer Lösung durch eine Kohlenmenge einen Stoff adsorbieren, gibt frische Kohle hinzu und lässt wieder adsorbieren, so darf man zur Berechnung von λ nicht etwa die Kon-

[1]) Diese Entwicklungen gelten stets, da immer $a > x$ ist.

zentration nach der ersten Adsorption einführen, sondern muss die in Lösung vorhandene Menge plus der bereits adsorbierten Menge in Rechnung setzen. So ergab sich bei einem derart ausgeführten Versuch, wo erst 1·036 g Blutkohle mit 50 ccm einer 0·06832 molaren Essigsäurelösung ins Gleichgewicht gesetzt wurden, denen nachträglich 1·211 g Kohle zugefügt wurden, ein Wert $\lambda = 11{\cdot}6$ (bei 25°); Parallelversuche, in der gewöhnlichen Weise ausgeführt, ergaben $\lambda = 11{\cdot}9$. Dieser Versuch ist auch insofern lehrreich, als er zeigt, wie das Gleichgewicht auch davon unabhängig ist, in welcher Weise die Kohle zugesetzt wird, und er bildet somit eine Ergänzung zu den im Abschnitt I angeführten Experimenten.

Es könnte vielleicht Wunder nehmen, dass das endgültige Gleichgewicht von der Gesamtmenge des gelösten Stoffes abhängt. Dies ist aber eine Reminiszenz an das Verhalten bei der Verteilung nach dem Henryschen Satz. Dort ist das Verhältnis der Gesamtmengen zu den in den einzelnen Phasen vorhandenen Mengen des gelösten Stoffes von der Gesamtmenge unabhängig; es ist ja:

$$\frac{a-x}{x} = k\frac{v_1}{v_2}, \text{ also: } \frac{a}{x} = k\frac{v_1}{v_2} + 1.$$

Sobald aber die Mengen in beiden Phasen nicht mit dem gleichen Exponenten vorkommen, wie dies bei Gleichung (1), bzw. (4) der Fall ist hört diese Unabhängigkeit von der Gesamtmenge auf.

Warum es allerdings zweckmässiger ist, alles auf die Gesamtmenge zu beziehen, statt auf die Gleichgewichtskonzentration und Oberflächenkonzentration, kann jetzt noch nicht erörtert werden, da dazu die Kenntnis des weitern experimentellen Materials erforderlich ist.

IV. Abhängigkeit der Adsorption vom Lösungsmittel und vom gelösten Stoff.

a. Wässerige Lösungen.

1. Organische Säuren.

Die nun folgenden Versuche wurden alle mit der erwähnten Blutkohle (Merck), und zwar mit einer einzigen Sendung und, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, bei 25° ausgeführt. Ich gab mir vorerst noch keine Mühe, zu absoluten Werten zu gelangen, und benutzte daher eine nicht völlig trockene Kohle; da es sich ja um Gleichgewichte handelt, konnte die adsorbierte Feuchtigkeit nichts ausmachen. Die Kohle wurde in einem gut verschlossenen Glas aufbewahrt und zur Sicherheit der Adsorptionswert für Essigsäure von Zeit zu Zeit von

neuem geprüft; die Änderungen fielen alle innerhalb der Fehlergrenzen[1]). Die Versuche wurden, wie schon erwähnt, meist mit 50 ccm der Lösung ausgeführt; trotz der raschen Einstellung des Gleichgewichts wurde doch meist einige Stunden geschüttelt. Um keine chemische Einwirkung der Kohlenoberfläche zu übersehen, wurden fast durchweg Parallelversuche mit längerer Schütteldauer angestellt.

Die experimentellen Ergebnisse wurden nach Formel (4):

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = \alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{-\frac{1}{n}}$$

berechnet.

Was die Empfindlichkeit des λ gegen Beobachtungsfehler betrifft, so ist der relative Fehler von λ gleich dem relativen Fehler von v und von gleichem Sinne, und gleich dem relativen Fehler vom m, aber von entgegengesetztem Sinne. Dagegen machen Fehler in a und $a-x$ mehr aus; denn für den relativen Fehler von λ, $f(\lambda)$ gilt:

$$f(\lambda) = f(a)\left(\ln \frac{a}{a-x}\right)^{-1} \text{ bzw. } f(\lambda) = -f(a-x)\left(\ln \frac{a}{a-x}\right)^{-1}.$$

Nun ist $\ln \frac{a}{a-x}$ fast in allen Fällen ein echter Bruch, der um so kleiner ist, je geringer die Adsorption, also $\left(\ln \frac{a}{a-x}\right)^{-1} > 1$; der Fehler kann in ungünstigen Fällen auf das Zwei- und Dreifache steigen.

Die Werte von α und $\frac{1}{n}$ in den folgenden Tabellen wurden nach der auf Seite 13 angegebenen graphischen Methode bestimmt[2]). Die Werte vom m sind in Grammen, die von $\frac{a}{v}$ und c in Äquivalenten im Liter angegeben.

Tabelle 8.

Ameisensäure. $\alpha = 2{\cdot}366$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}549$.

m	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	Mittelwert von λ (beob.)	λ (ber.)
1·446	0·04298	0·02870	14·0	14·2	13·0
1·974		0·02447	14·3		
0·942	0·07298	0·06156	9·04	9·11	9·9
1·105		0·05948	9·18		
0·736	0·14604	0·13280	6·46	6·56	6·8
1·455		0·12030	6·66		

[1]) Siehe aber S. 45 u. S. 75.

[2]) Auch die Werte λ (ber.) wurden graphisch bestimmt; die so erreichte Genauigkeit genügt für die vorliegenden Zwecke.

m	$\frac{a}{c}$	c	λ (beob.)	Mittelwert von λ (beob.)	λ (ber.)
0·850	0·28307	0·26150	4·66	4·69	4·7
1·584		0·24376	4·72		
1·094	0·58939	0·54973	3·18	3·16	3·2
1·324		0·54234	3·14		
1·097	1·1136	1·0585	2·31	2·35	2·2
1·144		1·0544	2·39		

Tabelle 9.

Essigsäure[1]). $\alpha = 2·999$ $\frac{1}{n} = 0·526.$

0·871	0·02622	0·01809	21·3	20·8	21·0
1·173		0·01628	20·3		
1·213	0·04705	0·03183	16·1	16·2	15·4
1·291		0·03094	16·2		
1·187	0·08078	0·06163	11·4	11·5	11·5
1·204		0·06122	11·5		
0·536	0·15040	0·13743	8·41	8·30	8·30
1·084		0·12594	8·19		
0·917	0·30209	0·27265	5·59	5·54	5·65
1·100		0·26774	5·49		
0·921	0·52419	0·48589	4·12	4·11	4·25
1·301		0·47111	4·10		
1·004	0·96438	0·91466	2·64	2·68	—
1·652		0·88172	2·71		
1·246	2·87773	2·78494	1·32	1·25	—
1·594		2·77288	1·17		

Tabelle 10.

Propionsäure[1]). $\alpha = 3·784$ $\frac{1}{n} = 0·606.$

1·016	0·03598	0·02005	28·8	28·6	28·8
1·172		0·01942	28·3		
0·826	0·07164	0·05155	19·9	19·8	18·9
1·332		0·04234	19·7		
0·817	0·16485	0·13622	11·7	11·7	11·3
1·020		0·12984	11·7		
1·160	0·29563	0·24658	7·82	7·93	7·94
1·165		0·24516	8·03		
0·934	0·72648	0·67070	4·28	4·29	4·60
1·371		0·64583	4·29		
0·850	1·64448	1·57996	2·35	2·36	—
1·139		1·55846	2·36		

[1]) Die Ursache, dass α und $\frac{1}{n}$ nicht den in Tabelle 2, bzw. 3 gegebenen Werten von β und $\frac{1}{p}$ genau entsprechen, wie es nach den auf Seite 16 angeführten Gleichungen der Fall sein sollte, liegt darin, dass dort nicht alle Werte zur Berechnung benutzt worden sind.

Tabelle 11.

Buttersäure. $\alpha = 4{\cdot}977$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}699$.

m	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	Mittelwert von λ (beob.)	λ (ber.)
0·438	0·03833	0·02519	47·9	48·5	49·1
0·896		0·01592	49·0		
0·622	0·13194	0·10108	21·4	21·4	20·7
0·784		0·09432	21·4		
0·602	0·33432	0·29333	10·9	10·9	10·9
0·662		0·28962	10·8		
0·562	0·59777	0·55264	6.99	7·01	7·18
1·140		0·50924	7·03		
0·838	1·2594	1·1831	3·73	3·77	—
1·253		1·1450	3·80		
0·626	2·3357	2·2877	1·66	1·74	—
0·731		2·2746	1·81		

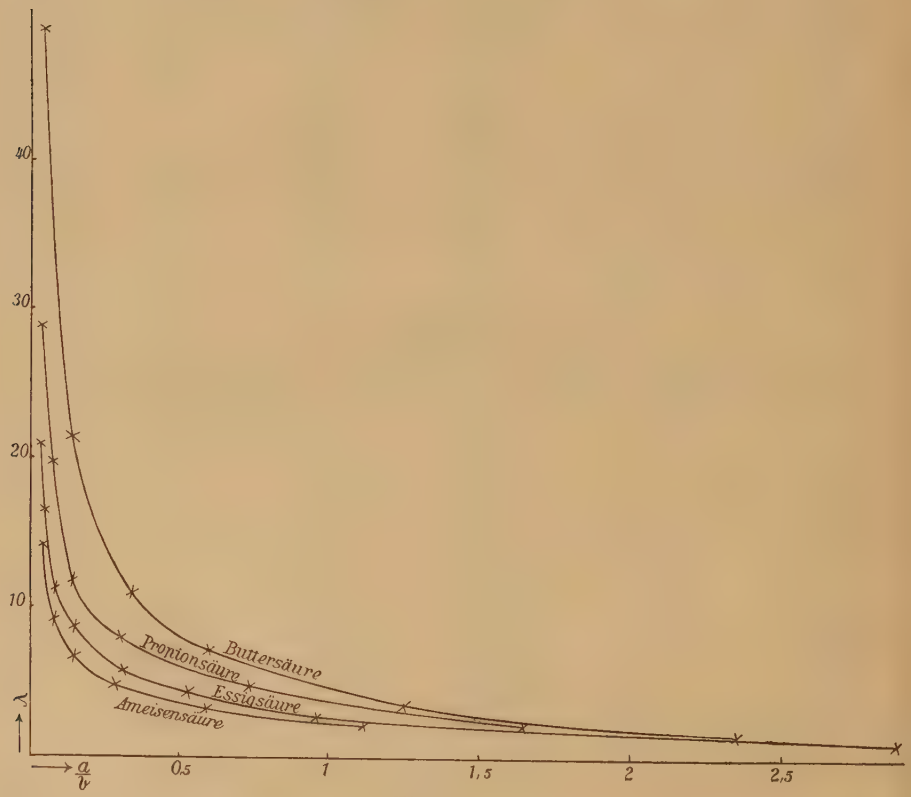


Fig. 3.

Fig. 3 und 4 enthalten graphisch das Ergebnis der Messungen an den Fettsäuren, und zwar sind in Fig. 3 $\frac{a}{v}$ und λ Ordinaten, in Fig. 4

deren Logarithmen. Es sei dazu folgendes bemerkt: Die Werte für Ameisensäure sind etwas unregelmässig, was seine Ursache darin hat, dass ein chemischer Vorgang, wohl Oxydation durch Sauerstoff, an der Kohlenoberfläche statt hat; es äussert sich dies darin, dass die Endkonzentrationen bei weiterm Schütteln fortdauernd abnehmen. Die richtigen Werte hatten vorerst noch nicht genug Interesse, als dass es der Mühe wert schien, den Ablauf dieses Vorgangs zu verfolgen und auf die richtigen Gleichgewichtskonzentrationen zu extrapolieren. Auch das auffallende Ansteigen der Adsorption bei dem kleinsten Wert vom $\frac{a}{v}$ hat in dem gleichen Umstande seine Ursache, wie später näher besprochen werden wird.

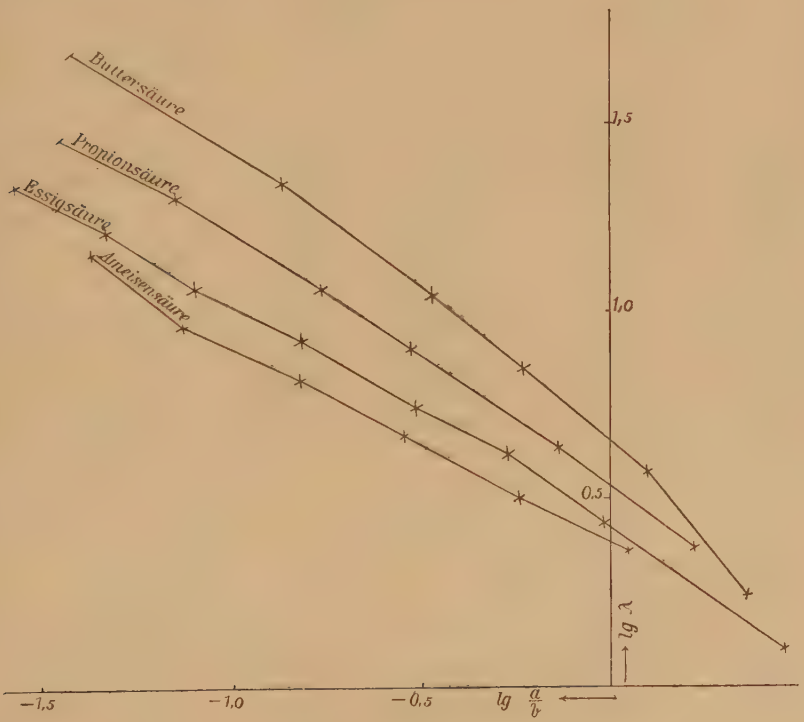


Fig. 4.

Bei den drei andern Säuren tritt ausgesprochen die Tendenz zutage, dass bei zunehmendem $\frac{a}{v}$ die Adsorption geringer wird. Es wird sich später, wie schon erwähnt, herausstellen, dass die zur Berechnung benutzte Formel nur für kleine $\frac{a}{v}$ gelten kann (siehe Seite 58); dies

Verhalten ist also durchaus verständlich. Von welchem Werte von $\frac{a}{v}$ an man mit dieser Abweichung zu rechnen hat, bleibt allerdings vorläufig dahingestellt. Willkürlich sind bei den genauer berechneten Versuchsreihen meist Werte über $\frac{1 \text{ Mol}}{\text{Liter}}$ nicht mehr zur Berechnung verwandt worden.

Um einen Einblick zu gewinnen, welchen Einfluss die Dissociation auf die Adsorptionsvorgänge ausübt, wurden Versuche mit den drei chlorsubstituierten Essigsäuren angestellt.

Tabelle 12.

Monochloressigsäure. $\alpha = 4{\cdot}375$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}637$.

m	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	Mittelwert von λ (beob.)	λ (ber.)
0·557	0·02122	0·01234	48·7	49·5	50·2
0·709		0·01040	50·3		
0·634	0·03771	0·02410	35·3	35·6	35·0
0·970		0·01884	35·8		
0·696	0·07285	0·05249	23·6	23·7	22·9
0·834		0·04906	23·7		
0·734	0·21216	0·17856	11·8	11·8	11·6
1·349		0·15417	11·8		
0·801	0·38677	0·34362	7·38	7·58	7·94
1·064		0·32782	7·77		
0·660	1·0034	0·95854	3·02	2·92	—
0·993		0·94087	2·81		

Tabelle 13.

Dichloressigsäure. $\alpha = 5{\cdot}916$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}553$.

m	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	Mittelwert von λ (beob.)	λ (ber.)
0·548	0·01632	0·00865	57·9	58·0	59·0
0·820		0·00629	58·1		
0·267	0·05374	0·04582	29·9	29·6	29·8
1·277		0·02543	29·3		
0·400	0·09869	0·08286	21·9	21·7	21·2
0·679		0·07381	21·4		
0·719	0·19813	0·16222	13·9	14·2	14·4
0·984		0·14926	14·4		
0·666	0·56678	0·52085	6·34	6·37	—
0·775		0·51331	6·39		

Tabelle 14.

Trichloressigsäure. $\alpha = 3$ $\frac{1}{n} = 0.7$.

m	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	Mittelwert von λ (beob.)	λ (ber.)
0·293	0·01620	0·01224	47·8	51·6 (?)	—
1·134		0·00461	55·4		
0·251	0·02887	0·02466	31·4	32·8 (?)	—
1·062		0·01399	34·1		
0·320	0·05022	0·04474	18·1	20·6 (?)	—
1·201		0·02879	23·2		
0·770	0·11609	0·09183	15·2	15·0	—
1·309		0·07888	14·8		
0·945	0·27851	0·23438	9·13	9·07	—
1·335		0·21903	9·00		
0·582	0·75455	0·71755	4·32	4·16	—
0·666		0·71548	3·99		
0·498	1·3069	1·2761	2·40	2·44	—
1·316		1·2244	2·48		

Diese Versuche, deren Ergebnis graphisch in Fig. 5 dargestellt ist, lehren, dass der Einfluss der Dissociation nur sekundär in Frage kommt. Obwohl sich die Affinitätskonstanten der drei Säuren wie 0·00155 : 0·051 : 0·3[1]) verhalten, unterscheiden sie sich bezüglich der Adsorption ganz unwesentlich. Sekundäre Einflüsse der Dissociation sind allerdings unverkennbar. Während die Monosäure (die noch 100 mal stärker wie Essigsäure ist) eine sehr regelmässige, schwach konkave Kurve gibt und ausgezeichnete Konstanz der λ-Werte zeigt, tritt bei der Trisäure in sehr verdünnten Lösungen ein entschiedenes Ansteigen der λ-Werte bei steigender Kohlenmenge ein; gleichzeitig beginnt ein deutlich unregelmässiges Verhalten der $\lg \lambda$- $\lg \frac{a}{v}$-Kurve; sie wendet sich nämlich konvex von der $\lg \frac{a}{v}$-Achse ab. (Auch die Disäure zeigt eine ganz geringe Neigung dazu.) Die Gegend, in der diese Unregelmässigkeiten so ausgesprochen auftreten, liegt dort, wo die Adsorption grössere Werte erlangt ($\lambda > 20$, d. h bei 1 g Kohle und 50 ccm Lösung etwa 40 % Adsorption des gelösten Stoffes), wodurch auch entschiedene Änderungen der Dissociation mit der Adsorption parallel vor sich gehen müssen. Da ein ähnliches Verhalten speziell der λ-Werte bezüglich der Kohlenmenge auch bei andern stark dissociierten Säuren gefunden wurde, wird man hier billig einen Einfluss der Dissociation vermuten. Ihn zu er-

[1]) Siehe Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 170 (1889), und Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 563 (1904).

klären, wird erst dann möglich sein, wenn man näheres über die Adsorption aus Gemischen weiss; denn dass hier eine Adsorption der Ionen neben der des undissociierten Stoffes denkbar ist, erscheint mir fraglos. Gelegentlich des Verhaltens des OH'-Ions wird mehr hierüber zu sagen sein. Vorgreifend mag erwähnt werden, dass das Verhalten der Lösungen dieser drei Säuren der Adsorption durch Kohle gegenüber dem Verhalten bezüglich der Oberflächenspannung ihrer Lösungen gegen Luft und bezüglich ihrer Kompressibilität entspricht.

Versuche mit einigen Oxysäuren boten wenig Bemerkenswertes; bei der Citronensäure trat wieder derselbe chemische Einfluss zutage, der sich bei der Ameisensäure gezeigt hatte; es wurden daher nur die nach kurzer Schüttelzeit gefundenen λ-Werte benutzt, ohne den Versuch zu machen, die genauen Werte der Gleichgewichtskonzentrationen zu extrapolieren. Die Bernsteinsäure benahm sich dagegen ausserordentlich regelmässig.

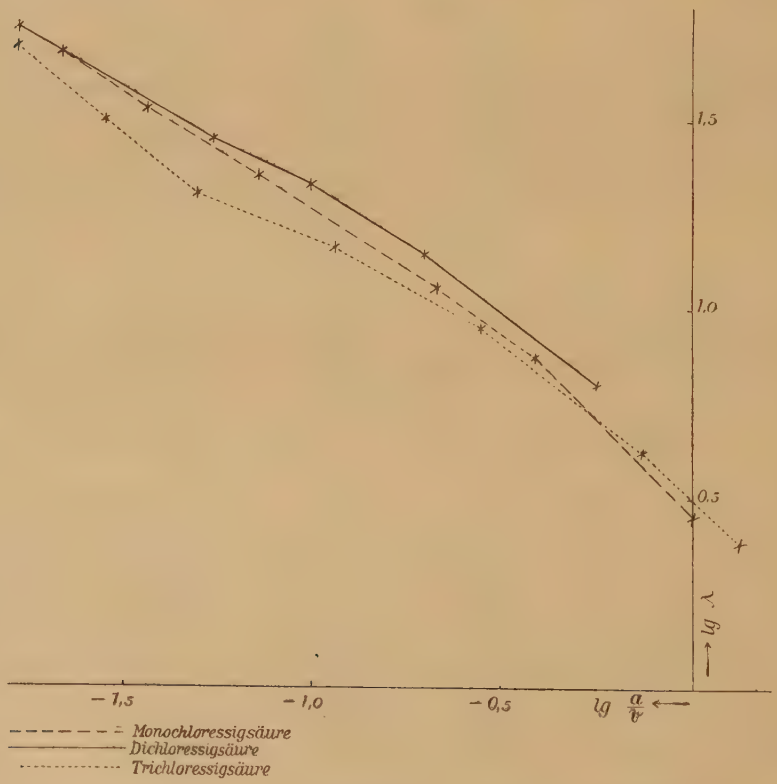


Fig. 5.

Tabelle 15.

Bernsteinsäure[1]). $\alpha = 4.656$ $\frac{1}{n} = 0.757$

m	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	Mittelwert von λ (beob.)	λ (ber.)
0·756	0·02700	0·00917	71·5	71·4	74·0
0·889		0·00761	71·2		
0·742	0·05132	0·02633	45·0	46·2	44·9
1·402		0·01361	47·3		
0·877	0·09227	0·05618	28·3	28·6	28·6
1·144		0·04765	28·9		
1·020	0·17211	0·11956	17·9	17·8	17·8
1·146		0·11512	17·6		
0·628	0·32412	0·28307	10·8	11·0	11·0
1·036		0·25733	11·1		
0·719	1·2231	1·1606	3·65	3·70	3·99
0·725		1·1586	3·74		

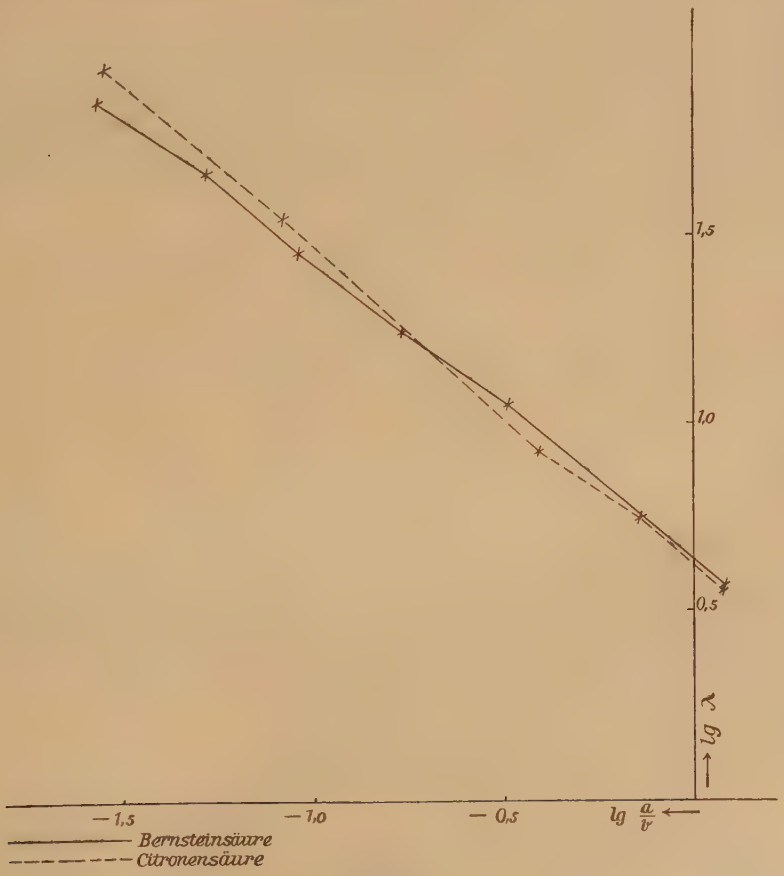


Fig. 6.

[1]) Siehe Anmerkung Seite 19.

Tabelle 16.

Citronensäure. $\alpha = 4.385$ $\frac{1}{n} = 0.83$

m	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	Mittelwert von λ (beob.)	λ (ber.)
0·801	0·02825	0·00721	85·3	—	83
0·823	0·08206	0·04563	35·7	—	34
0·839	0·20921	0·16122	15·5	—	15
1·059	0·40495	0·33923	8·36	—	9·2
1·018	0·68346	0·61023	5·57	—	5·7
0·857	1·2023	1·1304	3·60	—	3·8

Die bisher untersuchten Stoffe unterschieden sich nicht sehr wesentlich bezüglich der Adsorption; der oft behauptete Einfluss zunehmenden Molekulargewichts erwies sich als jedenfalls ziemlich unbedeutend. Nur bei den Fettsäuren konnte man von einem Einfluss in diesem Sinne reden. Es zeigte sich nun, dass die aromatischen Säuren in viel höherm Masse adsorbiert wurden, und dass es ferner Radikale gibt, die diesen Einfluss des Benzolringes wett machen. Wegen der geringen Löslichkeit aromatischer Säuren bei 25° konnten die Versuche über keinen grossen Bereich ausgedehnt werden.

Tabelle 17.

Benzoesäure. $\alpha = 19.23$ $\frac{1}{n} = 0.662$

m	$\frac{a}{v}$	c	$\frac{x}{m}$ (in Millimolen)	λ (beob.)	Mittelwert von λ (beob.)
0·185	0·01261	0·00359	2·44	339	344
0·351		0·00110	1·64	348	
0·714	0·02211	0·00063	1·51	251	238
0·857		0·00048	1·26	224	

Ich habe gleich die $\frac{x}{m}$-Werte in der Tabelle mit angegeben; man sieht aus diesen, dass hier bis zu drei Millimole pro Gramm Kohle adsorbiert werden, während bei den bisher untersuchten Stoffen im gleichen Konzentrationsgebiet nicht mehr als Zehntel Millimole pro Gramm aufgenommen worden wären (siehe Tabelle 2—4).

Tabelle 18.

o-Chlorbenzoesäure.

m	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	Mittelwert von λ (beob.)
0·345	0·01555	0·00169	322	330
0·433		0·00087	337	

Tabelle 19.

o-Nitrobenzoesäure.

m	$\frac{a}{v}$	v	c	λ (beob.)
0·300	0·01107	50	0·00213	288
0·476			0·00071	297
0·5	0·01444	100	0·00543	196
0·231	0·01932	50	0·00903	165
0·344			0·00534	187
0·420			0·00375	195
0·654			0·00123	211
0·294	0·02889	50	0·01557	105
0·357		100	0·02014	101
0·603			0·01490	110
0·300	0·04117	50	0·02072	91·3
0·476			0·01678	94·7

Die Werte für *o*-Nitrobenzoesäure sind auffallend unregelmässig; die λ-Werte scheinen wie bei der Trichloressigsäure Neigung zu haben, mit steigenden Kohlenmengen zu wachsen. Um eine Zeiterscheinung handelt es sich nicht, denn das Gleichgewicht stellt sich gut ein (siehe Tabelle 1). Vielleicht liegt hier wie bei der Trichloressigsäure eine Ionenwirkung vor; die *o*-Nitrobenzoesäure ist ziemlich stark ($k = 0{\cdot}0062$[1]).

Die viel schwächere *m*-Nitrobenzoesäure ($k = 0{\cdot}000345$[1]) benahm sich dagegen normal.

Tabelle 20.

m-Nitrobenzoesäure. $\alpha = 43{\cdot}4$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}511$

m	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	Mittelwert von λ (beob.)
0·250	0·00873	0·00077	484	489
0·316		0·00038	494	
0·301	0·01776	0·00231	339	340
0·545		0·00042	341	

Die *p*-Nitrobenzoesäure wurde ihrer ausserordentlich geringen Löslichkeit wegen nicht untersucht.

Tabelle 21.

Salicylsäure.

m	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)
0·192	0·01082	0·00223	411
0·211		0·00183	422
0·282		0·00073	478

[1]) Ostwald, loc. cit.

Da hier keine Zeiterscheinung vorliegt, muss wie bei der Trichloressigsäure und *o*-Nitrobenzoesäure zur Erklärung des Ansteigens der Werte eine Ionenwirkung angenommen werden.

Die *m*-Amidobenzoesäure gab sehr unregelmässige Werte, was bei einer so reaktionsfähigen Substanz nicht wundernehmen kann. Sie wurde etwa ebenso stark adsorbiert, wie die letztgenannten Stoffe.

Tabelle 22.

Mellithsäure. $\alpha = 15{\cdot}85$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}630$

m	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	Mittelwert von λ (beob.)	λ (ber.)
0·333	0·01611	0·00350	229	222	232
0·422		0·00265	214		
0·517	0·03865	0·00923	139	138	131
0·665		0·00596	137		
0·713	0·07127	0·02152	84·0	86·4	88·1
0·960		0·01295	88·8		

Bei der sich normal benehmenden Mellithsäure verbot die Kostbarkeit eine Untersuchung grösserer Konzentrationen; es wurde daher die Mandelsäure herangezogen, die auch einen grössern Konzentrationsbereich freigab. Es zeigte sich aber, dass die Wirkung der Phenylgruppe durch den aliphatischen Rest abgeschwächt war. Ferner liess sich dasselbe Ansteigen der λ-Werte mit der Zeit beobachten, wie es bei der Ameisensäure und Citronensäure der Fall war, was wohl auf eine langsame Oxydation zurückgeführt werden darf. Nur die nach kurzer Zeit beobachteten Werte sind daher erwähnt.

Tabelle 23.

Mandelsäure. $\alpha = 3{\cdot}57$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}86$

m	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	λ (ber.)
0·293	0·01566	0·00725	132	140
0·677	0·05228	0·02552	53·0	48
0·283	0·09120	0·07809	27·4	29
0·589	0·17614	0·14456	16·8	16
0·699	1·0081	0·96978	2·77	—

Etwa die gleiche Grösse der Adsorption ergab die Pikrinsäure[1]), die in anderer Hinsicht ein sehr interessantes Verhalten zeigte, auf das aber erst später eingegangen werden kann.

[1]) Sie wurde nach dem Vorschlage von Appleyard und Walker (loc. cit.) mit Lakmoid als Indikator titriert; der Umschlag von Rotgelb in Dunkelgrün ist viel deutlicher als der von Gelb in Rotgelb bei Anwendung von Phenolphtaleïn.

Tabelle 24.

Pikrinsäure[1]). $\alpha = 4.955$ $\frac{1}{n} = 0.760$

m	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	λ (ber.)
0·5	0·00547	0·00035	276	270
0·5	0·01093	0·00204	168	159
0·5	0·02186	0·00917	86·9	93·3
0·5	0·04371	0·02552	53·8	54·8

Noch viel entschiedener wurde die Adsorptionsfähigkeit durch das Eintreten der Sulfogruppe zurückgedrängt.

Tabelle 25.

Benzolsulfosäure. $\alpha = 2.042$ $\frac{1}{n} = 0.777$

m	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	Mittelwert von λ (beob.)	λ (ber.)
0·446	0·01292	0·00765	58·7[2])	65·6 (?)	63·1
1·088		0·00267	72·4		
0·434	0·03921	0·03156	25·0	25·4	26·2
1·096		0·02230	25·8		
0·608	0·17065	0·15406	8·41	8·32	8·22
0·654		0·15324	8·23		

Tabelle 26.

Sulfanilsäure. $\alpha = 2.938$ $\frac{1}{n} = 0.743$

m	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	Mittelwert von λ (beob.)	λ (ber.)
0·834	0·02435	0·01146	45·2	44·9	45·0
0·931		0·01063	44·5		
0·618	0·04342	0·03016	29·5	29·5	29·5
0·623		0·03008	29·5		
0·227	0·05478	0·04868	26·0	24·6	24·9
0·389		0·04592	22·7		

2. Andere Stoffe.

Die bisherige Untersuchung war besonders von dem Standpunkte angestellt worden, eine bezüglich ihrer andern chemischen und physikalischen Eigenschaften gut bekannte Gruppe bequem analysierbarer Stoffe zu durchforschen, um so womöglich Zusammenhänge mit andern Erscheinungen aufzufinden. Für die weitern Versuche waren zwei Gesichtspunkte massgebend: 1. der Wunsch, praktisch völlig undis-

[1]) Die Temperatur war die des Zimmers, etwa 22°.

[2]) Wieder ein Ansteigen der λ-Werte mit der Kohlenmenge wie bei einigen andern starken Säuren.

sociierte Stoffe zu untersuchen, um von jedem Einfluss der Dissociation frei zu sein, wenn auch das gleiche Verhalten so verschieden dissocierter Stoffe wie etwa Essigsäure und Monochloressigsäure keinen Zweifel über deren geringe Rolle bestehen liess; 2. die Absicht, einen möglichst umfassenden Überblick über alle wasserlöslichen Stoffe zu gewinnen.

Der erste Wunsch liess sich nicht so leicht erfüllen, da viele hier in Betracht kommende Stoffe sei es wenig adsorbiert werden, sei es andere Störungen zeigen. So wurde der Rohrzucker viel zu wenig adsorbiert, um als charakteristisch gelten zu können, wie folgende Tabelle lehrt[1]).

Tabelle 27.

Rohrzucker.

m	$\frac{a}{v}$	v	c	λ (beob.)
1·374	0·1922	50	0·1673	5·0
2·456		100	0·1705	4·9
0·844	0·7193	50	0·7015	1·5
2·447			0·6795	1·2

Die Gehalte wurden polarimetrisch bestimmt. Die Versuche wurden bei 25° ausgeführt; sie dürfen aber nur als halbquantitative gelten.

Phenylthiocarbamid ist oft[2]) als geeigneter indifferenter Stoff benutzt worden; er lässt sich bekanntlich in der Weise leicht bestimmen, dass man ihn in stark ammoniakalischer $AgNO_3$-Lösung nach der Gleichung:

$$CS(NH_2)(NHC_6H_5) + 2\,AgNO_3 + H_2O = CO(NH_2)(NHC_6H_5) + Ag_2S + 2\,HNO_3$$

reagieren lässt. Sobald der Ag_2S-Niederschlag in der Wärme sich abgesetzt hat, gibt man Salpetersäure zu, filtriert, wäscht mit heissem Wasser aus und titriert das Filtrat mit Rhodanlösung zurück.

Hier trat die unerwartete Störung ein, dass das Phenylthiocarbamid beim Schütteln mit Kohle ausserordentlich rasch aus der Lösung verschwindet.

Eine Lösung, die ursprünglich enthielt, barg nach 10 Sek. langem Schütteln und Absetzenlassen der 0·145 g Kohle	13·48	Millimol	im	Liter
als sie wieder 15 Min. lang geschüttelt wurde, und man die Kohle sich absetzen gelassen hatte	6·57	„	„	„
nach Wiederholung des letzten Versuchs	5·46	„	„	„
	4·54	„	„	„

[1]) Es ist nicht einmal ausgeschlossen, dass geringe Inversion durch die Kohle verursacht wird und ein Sinken der Konzentration mit veranlasst; Platinschwarz wirkt bekanntlich invertierend [Rayman u. Sulc, Zeitschr. f. physik. Chemie **21**, 481 (1896).

[2]) Rothmund (Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 401. 1900), an dessen Vorschriften ich mich auch bezüglich der zu wählenden Lösungen hielt.

Dies ging so lange weiter, bis kein Phenylthioharnstoff in der Lösung mehr nachweisbar war. Um welche Reaktionen dieses sehr reaktionsfähigen Stoffes es sich hier handelt, wurde bisher noch nicht festgestellt.

Trotz dieser Störung konnte mit Sicherheit die Unabhängigkeit der λ-Werte von der Kohlenmenge festgelegt werden, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 28.

Phenylthioharnstoff.

m	v (in ccm)	$\frac{a}{v}\left(\frac{\text{Mol}}{\text{im Liter}}\right)$	$c\left(\frac{\text{Mol}}{\text{im Liter}}\right)$	λ (beob.)	Bemerkungen
0·107	50	0·01348	0·00815	240	10 Sek. geschüttelt, 2 Stdn. absetzen gelassen
0·145			0·00657	250	ebenso
0·211			0·00605	190	10 Sek. geschüttelt, sofort abfiltriert
0·273			0·00438	200	10 Sek. geschüttelt, 2 Stdn. absetzen gelassen
0·304	100		0·00708	210	ebenso.

Es wurden nun wässerige Lösungen von Chlor und Brom untersucht. Beim Chlor störten wieder Reaktionen an der Kohlenoberfläche: die ursprünglich neutralen Lösungen reagierten nach dem Schütteln mit Kohle sauer, und ihr Gehalt nahm bei weiterm Schütteln schnell ab, während eine völlig gleich behandelte Lösung ohne Kohle nur eine geringe, auf Verdunstung zurückführbare Abnahme zeigte. Es handelt sich wahrscheinlich um die Beschleunigung der Reaktion:

$$2\,Cl_2 + 2\,H_2O = 4\,HCl + O_2;$$

es wurden bei den konzentriertern Lösungen mehrfach Überdrucke in der Flasche nach dem Schütteln bemerkt.

Tabelle 29.

100·2 ccm einer 0·0289 molaren Cl_2-Lösung mit 0·262 g Kohle bei 0° geschüttelt, enthielten[1]):

nach 3·5 Stdn.	0·01282 Mol
„ 21 „	0·00754 „
„ 27 „	0·00486 „

[1]) Der Gehalt wurde in der bekannten Weise jodometrisch bestimmt; um Verluste an Cl_2 oder Br_2 zu vermeiden, wurden Pipetten nach Jakowkin [Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 626 (1899)] benutzt; die Flaschen, in denen die Versuche vorgenommen wurden, waren schwarz lackiert und befanden sich in einer mit gestossenem Eis gefüllten, gegen Wärmezufuhr geschützten Kiste; sie wurden öfters zur Herstellung des Gleichgewichts mit der Hand geschüttelt. Beim Herauspipettieren wurde statt des Wattebausches ein Bausch aus Glaswolle unten angebracht.

100·2 ccm einer 0·01143 molaren Cl_2-Lösung ohne Kohle bei 0° geschüttelt, enthielten:

nach 15·5 Stdn.	0·01039 Mol
„ 22 „	0·01009 „
„ 25 „	0·01002 „

Unter diesen Umständen konnte man nicht hoffen, genaue Werte für die Adsorption zu erhalten; ich begnügte mich mit den folgenden halbquantitativen Ergebnissen.

Tabelle 30.

Chlor. $\alpha = 23{\cdot}33$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}703$ $(t = 0°)$.

m	v (in ccm)	$\frac{a}{v}\left(\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}\right)$	$c\left(\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}\right)$	λ (beob.)	λ (ber.)
0·262	100·2	0·0280	0·0138	283	280
0·460	100·2	0·0395	0·0142	220	230
0·556	50·08	0·0835	0·0181	138	130

Dagegen gelang es beim Brom, zu eindeutigen Resultaten zu gelangen, da hier die ebenfalls auftretende störende Reaktion bei 0° beträchtlich langsamer verlief; die Lösungen reagierten nach dem Schütteln und dem Absetzen der Kohle oft gar nicht, meist nur wenig sauer. Die Versuche mussten aber unter möglichst gleichen Bedingungen angestellt werden, um Störungen durch Verdunsten beim Einfüllen usw. zu vermeiden, und sind deshalb weniger absolut als relativ genau; dies beeinträchtigt aber ihren Wert als Bestätigung des Adsorptionsgesetzes nicht.

Tabelle 31.

Brom. $\alpha = 20{\cdot}5$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}709$ $(t = 0°)$.

m	v	$\frac{a}{v}\left(\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}\right)$	$c\left(\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}\right)$	λ (beob.)	Mittelwert von λ (beob.)	λ (ber.)
0·288	100·2	0·01150	0·00259	518	518	513
0·334	100·2	0·02092	0·00669	342	334	330
0·967			0·00092	326		
0·268	50·08	0·02191	0·00445	298	315	318
0·310			0·00282	331		
0·300	100·2	0·05015	0·02975[1])	175	176	176
0·300			0·02965	177		
0·465	50·8	0·06755	0·01708	148	149	141
0·801	100·2		0·02054	149		
0·665	50·08	0.17205	0·0789	58·7	62·8	71·6
1·557			0·0215	66·9		

[1]) Siehe Tabelle 1.

Es sei bemerkt, dass von einem chemischen Angriff der Kohle durch Chlor und Brom unter den vorliegenden Versuchsbedingungen nicht die Rede sein kann[1]).

Ist somit die erste der beiden gestellten Fragen erledigt, so bleibt bezüglich der zweiten noch folgendes zu sagen.

Anorganische Säuren[2]) werden nicht sehr stark adsorbiert; so ergab z. B. Schwefelsäure folgende Werte:

Tabelle 32.

Schwefelsäure. ($t = 25°$.)

m	v	$\frac{a}{v}\left(\frac{\text{Äquivalent}}{\text{Liter}}\right)$	$c\left(\frac{\text{Äquivalent}}{\text{Liter}}\right)$	λ (beob.)
2·364	50	0·3448	0·3055	2·56
3·309			0·2843	2·91

Auch hier scheint jenes Ansteigen der λ-Werte mit steigender Kohlenmenge statt zu haben, das bei der Trichloressigsäure u. a. erwähnt und auf einen Einfluss der Dissociation zurückgeführt wurde.

Was anorganische Salze betrifft, so werden sie ausserordentlich wenig adsorbiert; die Konzentrationsänderungen bewegen sich innerhalb eines Prozents der Menge des gelösten Stoffes, wie aus den Versuchen Lagergrens[3]) hervorgeht. Einige eigene gelegentliche Experimente in dieser Richtung lehrten dasselbe.

Salze organischer Säuren werden wohl etwas stärker adsorbiert, aber lange nicht so stark, wie die entsprechenden Säuren. Schon Lachaud[4]) bemerkt, dass die Salicylate des Lithiums, Natriums, Kaliums, Magnesiums und Baryums viel schwächer adsorbiert werden, als die Salicylsäure. Einige Versuche mit *o*-nitrobenzoesaurem Kalium bestätigen dies. Eine Lösung des Salzes wurde durch Vermengen äquivalenter Lösungen der *o*-Nitrobenzoesäure und des Kaliumcarbonats dargestellt; der Gehalt wurde dadurch bestimmt, dass man auf dem Wasserbad in einer Platinschale bis zur Trockne eindampfte. Die Ergebnisse waren:

---

[1]) Siehe z. B. die Versuche Davys in Berzelius' Lehrbuch der Chemie I, S. 307.

[2]) Siehe auch die Versuche von Evans, Journ. of Phys. Chem. **10**, 290 (1906) mit Filtrierpapier als adsorbierendem Stoff und Salzsäurelösungen.

[3]) loc. cit. Lagergrens Kohle adsorbierte allerdings wesentlich schwächer als die Mercksche Blutkohle. Er erhielt für Bernsteinsäure bei 0° unter seinen Versuchsbedingungen (ca. 0·5-äquiv. Lösung, 100 ccm Flüssigkeit, 5 g Kohle) eine Adsorption von ca 14%, was einem $\lambda = 2$ entspricht, während ich etwa $\lambda = 7$ finde. Aber seine an Salzen ausgeführten Adsorptionsversuche geben auf λ-Werte umgerechnet noch viel kleinere Werte, z. B. $\lambda = 0{\cdot}09$ für eine molare $NaNO_3$-Lösung. Siehe auch Evans (loc. cit.).

[4]) Loc. cit.

Tabelle 33.

o-Nitrobenzoesaures Kalium.

m	v	$\frac{a}{v}\left(\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}\right)$	$c\left(\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}\right)$	λ (beob.)
0·548	50	0·060	0·0498	17·0
1·154			0·0457	11·8

Der λ-Wert für die Säure dürfte für das gleiche $\frac{a}{v}$ bei etwa 50 liegen[1]).

Näher auf diese Erscheinungen wurde vorerst noch nicht eingegangen, da, wie schon oben erwähnt, die Möglichkeit vorliegt, dass Ionen neben dem nichtdissociierten Stoff adsorbiert werden, und dass daher erst eine genaue Kenntnis der Adsorption aus Stoffgemischen notwendig ist.

Ein gleiches Hemmnis steht der Untersuchung der Basen im Wege, hier aber im Gegensatz zu dem Verhalten der schwachen organischen Säuren auch der schwachen organischen Basen. Es zeigte sich nämlich, dass das OH'-Ion eine eigentümliche Rolle hier wie bei vielen andern Oberflächenerscheinungen spielt. Dies äussert sich zunächst darin, dass, während die Kohle sich sonst innerhalb einiger Stunden, bzw. Tagen absetzt, sie in Lösungen von Methylamin, Dipropylamin, Trimethylamin, Pyridin und Codeïn bis zu vier und mehr Wochen in Suspension bleibt. An einer spätern Stelle wird auf diese Erscheinungen näher eingegangen werden, und zwar wird sich zeigen, dass man es sicher wieder mit Wirkungen der Oberflächenelektrizität zu tun hat. Im Zusammenhang hiermit dürfte nun weiter stehen, dass die λ-Werte in Methylaminlösungen nicht konstant sind, sondern mit steigenden Kohlenmengen ausgesprochen und regelmässig sinken. Trägt man Werte für $\frac{x}{m}$ und c in ein Koordinatennetz ein, so erhält man dementsprechend eine Kurve, die nicht schon bei etwa 0·15 Mol im Liter von der $\frac{x}{m}$-Achse abbiegt (siehe Fig. 1), sondern noch bei 0·6 Mol im Liter deutlich weiter steigt; die $\lg \frac{x}{m}$-$\lg c$-Kurve ist deshalb gegen die $\lg c$-Achse etwas konvex. Die in den Figg. 7 u. 8 angeführten Versuche wurden mit Methylaminlösungen angestellt, die erst einige Zeit geschüttelt, dann durch einstündiges Zentrifugieren von der Kohle befreit wurden. Tabelle 34 enthält die Werte für c und $\frac{x}{m}$, während Tabelle 35 das Sinken der λ-Werte zeigt.

[1]) Perold (Dissertation Halle 1904) hat das Verhalten farbloser Amine und Säuren und ihrer Salze gegen Wolle untersucht, leider ohne die Konzentrationsfunktion zu verfolgen; da aber auch hier sicher Adsorption vorliegt, bedeutet sein Ergebnis — starke Adsorption der Säuren und Basen, geringe der Salze — eine Bestätigung.

Tabelle 34.

Methylamin. $m = 0{\cdot}5\,g$ $v = 50\,ccm$ $(t = 25°)$.

$c\left(\frac{\text{Millimol}}{\text{ccm}}\right)$	$\frac{x}{m}\left(\frac{\text{Millimol}}{g}\right)$
0·0318	0·756
0·1230	1·24
0·3531	2·14
0·5834	3·02

Tabelle 35.

Methylamin. $(t = 25°)$.

m	v (in ccm)	$\frac{a}{v}\left(\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}\right)$	$c\left(\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}\right)$	λ (beob.)
0·135			0·0932	39·1
0·369			0·0863	24·8
0·620	50	0·1036	0·0795	21·3
1·209			0·0662	18·5

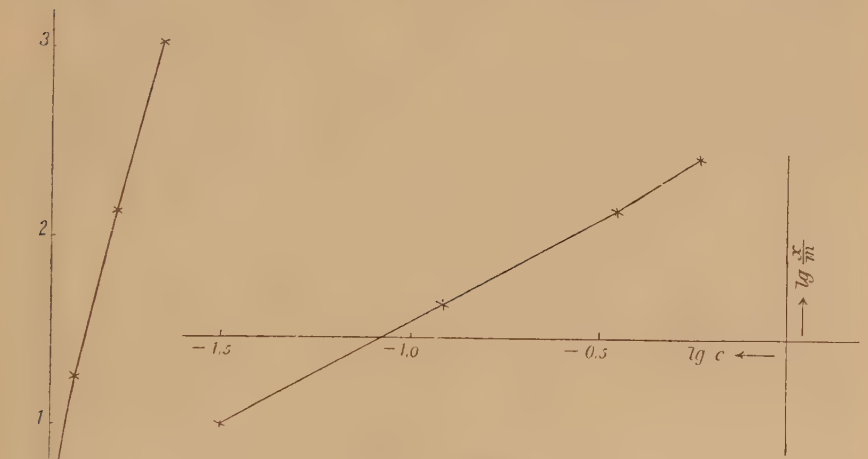


Fig. 8.

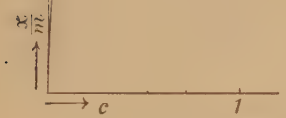


Fig. 7.

In der letzten Versuchsreihe wurde bis zum endgültigen Absetzen 10 Tage gewartet; (die Flaschen waren gegen Kohlensäure durch Natronkalkrohre geschützt; der Gehalt wurde, wie schon erwähnt, mit *HCl* und Methylorange als Indikator bestimmt). Dieser Einfluss des OH'-Ions äussert sich noch bei einem so schwach basischen Stoff wie Thioharnstoff ($k = 1{\cdot}1.10^{-15}$)[1]), bei dem ein deutliches Sinken der λ-Werte bei steigender Kohlemenge festgestellt wurde.

[1]) Lundén, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 560 (1906).

b. Nichtwässerige Lösungsmittel.

Die Auswahl der im folgenden untersuchten Lösungsmittel wird erst auf Grund der spätern theoretischen Überlegungen verständlich. Hier sollen nur die experimentellen Ergebnisse zusammengefasst mitgeteilt werden.

Die zu den Versuchen verwandte Kohle war dieselbe Merck'sche mit Säuren gereinigte Blutkohle, die etwas feucht war. Es könnte befremden, dass nicht völlig wasserfreie Kohle benutzt wurde, aber es zeigte sich, dass die Anwesenheit kleiner Wassermengen von keinem, bzw. von dem erwarteten kleinen Einfluss war, der darin bestand, dass von der feuchten Kohle etwas weniger adsorbiert zu werden schien: das Kohlengewicht, auf das man bezog, war ja nicht reine Kohle, sondern Kohle + Wasser. Später, wo über die Bedeutung der Kohleart und dergleichen die Rede sein wird, werden diese Versuche angeführt werden. Hier mag nur noch bemerkt sein, dass irgend ein Einfluss des Wassers deshalb schon nicht zu vermuten war, weil das Wasser von Lösungsmitteln, die es nur etwas lösen, von der Kohlenoberfläche verdrängt wird; man arbeitet also einfach mit etwas feuchten Lösungsmitteln.

Die Gehaltsbestimmungen wurden wie früher ausgeführt; es erwies sich oft bei nicht gut mit Wasser mischbaren Medien als bequem, zur Erhöhung der Mischbarkeit Alkohol bei der Titration zuzusetzen. Was die experimentelle Ausführung der Versuche betrifft, so genügte mehrfaches Schütteln mit der Hand, um das Gleichgewicht herzustellen. Beim Herauspipettieren musste darauf geachtet werden, dass Stoffe wie Äther oder Benzol den Gummischlauch nicht berührten, der das Röhrchen, welches den Filtrierbausch enthielt, mit der Pipette verband.

Die in den folgenden Tabellen mitgeteilten Konzentrationen sind zur leichtern Übersicht wie bei Wasser in Mol pro Liter berechnet, obwohl es zum Vergleich der gefundenen Adsorptionswerte zweckmässiger ist, in Mol pro Mole Lösungsmittel zu berechnen. Der theoretische Teil bringt hierzu näheres.

1. Lösungen in Äthylalkohol.

Versuche, die Adsorption von Säuren in Alkohol zu bestimmen, scheiterten zum Teil wieder an dem Auftreten einer Reaktion an der Kohlenoberfläche: bei der Benzoesäure überraschte schon die Unregelmässigkeit der beobachteten λ-Werte; noch ausgeprägter war dies aber bei der Essigsäure. Nun zeigte sich bei dieser, dass, wenn man nur einige ccm einer 0·05 molaren Lösung mit etwa 1 g Kohle schüttelt, sofort deutlich der Geruch nach dem Essigsäureester auftritt, während

ohne Kohle nichts derartiges zu bemerken war. Die Esterbildung dürfte also durch die Kohlenoberfläche beschleunigt werden. Dagegen gelang es bei der Pikrinsäure, zuverlässige Werte zu gewinnen; hier ist die Neigung zum Verestern so gering, dass z. B. der Äthylester durch Behandeln der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure nicht zu erhalten ist[1]).

Der zu den folgenden Versuchen benutzte Alkohol war 99%ig; titriert wurde mit Lakmoid als Indikator.

Tabelle 36.

Pikrinsäure. $\alpha = 1{\cdot}89$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}77$ ($t = 25°$.)

m	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	Mittelwert von λ (beob.)
0·458	0·01626	0·01088	44·1	45·4
1·086		0·00591	46·6	
0·513	0·04539	0·03696	20·0	20·3
1·316		0·02644	20·5	

2. Lösungen in Benzol.

Die Lösungen in Benzol verhielten sich durchaus normal; die Versuche werden alle bei 25° angestellt.

Tabelle 37.

Essigsäure. $\alpha = 2{\cdot}433$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}581$.

m	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	Mittelwert von λ (beob.)	λ (ber.)
0·672	0·02051	0·01495	23·5	23·5	23·3
1·585		0·00973	23·5		
0·754	0·05015	0·04017	14·7	14·7	13·7
1·328		0·03399	14·6		
0·844	0·20107	0·18330	5·62	5·79	5·98
1·237		0·17394	5·95		
1·184	0·31520	0·28191	4·71	4·71	4·61
0·602	0·56588	0·54475	3·16	3·13	3·26
1·923		0·50250	3·09		

Tabelle 38.

Benzoesäure. $\alpha = 3{\cdot}674$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}584$.

m	v	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	Mittelwert λ (beob.)	λ (ber.)
0·381	50	0·00951	0·00618	56·7	55·1	57·8
1·185	100		0·00505	53·4		
0·338	50	0·03027	0·02500	28·3	29·3	28·8
0·967			0·01686	30·3		

[1]) Müller und Stenhouse, Lieb. Ann. **141**, 79 (1867).

m	v	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	Mittelwert λ (beob.)	λ (ber.)
0·422	50	0·06188	0·05313	18·1	19·2	18·8
1·532			0·03323	20·3		
1·000[1])	100	0·13216	0·11773	11·6	11·6	12·0
1·000			0·11786	11·5		
1·785	49·95[2])	0·8121	0·7352	2·78	2·68	—
2·246			0·7230	2·59		

Wie Fig. 9 zeigt, ist die Kurve ausgesprochen konkav.

Tabelle 39.

Salicylsäure.

0·231			0·03139	44·7	
0·335	50	0·03860	0·02907	42·3	43·0
0·954			0·01733	42·0	

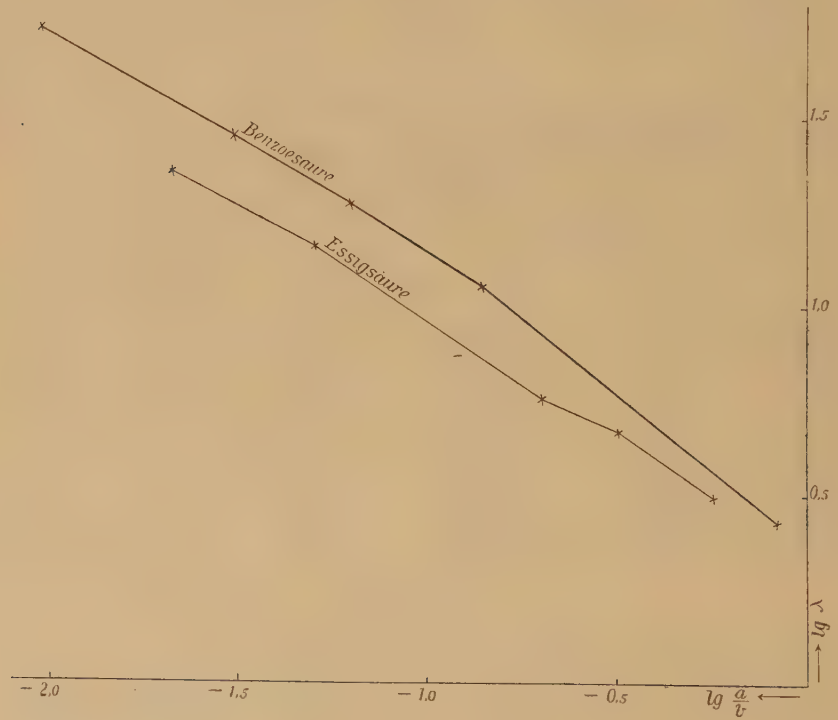


Fig. 9.

[1]) Siehe Tabelle 1.

[2]) Diese zwei Versuche wurden mit einer sehr rasch ausfliessenden Pipette ausgeführt, weil sonst durch Verdunsten der sehr konzentrierten Lösung die Pipette durch auskristallisierte Benzoesäure verstopft wurde.

Diese Versuche lehren, dass die Abweichung der λ-Werte bei der Salicylsäure im Wasser hier nicht auftritt; dies dürfte die dort gemachte Annahme einer Ionenwirkung bestätigen.

Tabelle 40.

Pikrinsäure. $\alpha = 2{\cdot}010$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}698$.

m	v	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	Mittelwert λ (beob.)
0·497	50	0·0226	0·0168	29·8	29·1
0·690			0·0153	28·3	
0·711	50	0·0526	0·0432	15·4	15·9
1·239			0·0359	16·4	

3. Lösungen in Äthyläther.

Die Versuche mit Äther wurden folgendermassen angestellt: die Ätherlösung wurde in einem weithalsigen Glase abgewogen, die Kohle hinzugegeben, zurückgewogen und das Glas mit einem eingeschliffenen Glasdeckel, der noch zwei Tuben trug, geschlossen; darauf wurde mehrfach kräftig geschüttelt. Hatte die Kohle sich abgesetzt, so wurde durch den einen Tubus eine eingeschliffene Pipette eingeführt, die unter ihrer Erweiterung einen doppelt durchbohrten Hahn mit seitlichem Ausfluss trug. Durch den andern Tubus wurde mittels eines Gebläses Lösung in die Pipette gedrückt, die durch Drehen des Hahns um 90° in ein Wägeglas zum Abwägen gelassen werden konnte. Um Konzentrationsänderungen durch Verdunsten möglichst zu vermeiden, wurden die Versuche bei 0° ausgeführt.

Sie werden so berechnet, als ob sich die Dichte des Äthers (0·736 bei 0°) durch Auflösen anderer Stoffe nicht geändert hätte; der hierdurch begangene Fehler kommt kaum in Betracht.

Der Äther war frisch über Natrium destilliert.

Tabelle 41.

Essigsäure.

m	v	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob)	Mittelwert von λ (beob.)
0·802	51·56	0·01992	0·01894	3·2	2·9
1·191	51·05		0·01875	2·6	
0·922	47·37	0·05084	0·04856	2·4	2·2
1·042	50·60		0·04892	1·9	

Die Werte geben nur einen Einblick in die Grössenordnung der Adsorption; diese ist so gering, dass es schwer halten würde, genaueres anzugeben.

Tabelle 42.

Benzoesäure. $\alpha = 2{\cdot}588$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}545$.

m	v	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	Mittelwert von λ (beob.)
1·131	53·38	0·02021	0·01278	21·7	22·3
1·307	62·15		0·01247	22·9	
0·980	52·42	0·04090	0·02925	17·9 (?)	15
1·465	45·61		0·02556	14·6	

Bei den nachfolgenden Versuchen mit Lösungen von Brom in Äther könnte eine chemische Wechselwirkung beider Stoffe befürchtet werden. In der Tat existiert eine Verbindung $(C_2H_5)_2OBr_3$; diese kennzeichnet sich aber so sehr als „additive“[1]), dass man bei ihr ebenso wenig Störungen zu erwarten braucht, wie etwa bei Brom in wässeriger Lösung, wo ein festes Hydrat existenzfähig ist. Die Tatsachen geben diesen Überlegungen Recht.

Tabelle 43.

Brom. $\alpha = 5{\cdot}164$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}737$.

m	v	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	Mittelwert λ (beob.)	λ (ber.)
0·751	56·07	0·00887	0·00102	162	162	165
0·412	40·66	0·02026	0·00741	99·3	99·5	89·1
0·868	57·50		0·00450	99·7		
0·275	51·12	0·06370	0·05270	35·0	35·0	38·3

4. Lösungen in Anisol und Eisessig.

Zum Verständnis der nachfolgenden Versuche sei erwähnt, dass es aus später zu nennenden theoretischen Gründen von Interesse war, die Adsorption in zwei Lösungsmitteln kennen zu lernen, derart, dass immer das eine die Rolle des im andern gelösten Stoffes übernimmt. Es wurde vergeblich versucht, kleine Mengen Benzol in Eisessig zu bestimmen. Wohl aber gelang es, Anisol auch in grossen Verdünnungen unter diesen Umständen wenigstens so genau zu analysieren, dass man entscheiden konnte, ob eine Abnahme der Konzentration eingetreten sei oder nicht; dies gelang auf Grund der Tatsache, dass Anisol ein Methoxylderivat ist, und die Methoxylgruppe sich nach der Zeiselschen[2]) Methode bestimmen lässt.

Diese beruht darauf, dass Jodwasserstoff unter Abspaltung von Jod-

[1]) Siehe Schützenberger, Lieb. Ann. **167**, 86 (1873).

[2]) Wiener Monatshefte **6**, 989 (1886).

methyl mit Methoxylgruppen enthaltenden Stoffen reagiert. Im Falle des Anisols verläuft der Vorgang nach der Gleichung:

$$C_6H_5OCH_3 + HJ = CH_3J + C_6H_5OH.$$

Von den verschiedenen im Gemisch vorhandenen Jodderivaten übertrifft das Jodmethyl (Siedepunkt 42·8°) die andern (HJ und J_2) derart an Flüchtigkeit, dass man es fraktioniert abdestillieren kann. Fängt man es in einer vorgelegten alkoholischen Silbernitratlösung auf, so reagiert es dort unter Abscheidung von AgJ, das leicht zu bestimmen ist.

Ich verfuhr im wesentlichen in der Weise, dass ich wie Hewitt und Moore[1]) zum Fraktionieren einen ziemlich langen Kühler verwandte, der so stark gekühlt wurde, dass die Temperatur an seinem Kopfe zwischen 20 und 25° blieb. Das AgJ mass ich nach der Vorschrift Gregors[2]) titrimetrisch.

Zuerst wurde probiert, das Anisol nach dem Neutralisieren des Eisessigs auszuäthern, den Äther abzudampfen und dann die HJ-Lösung hinzuzugeben. Da die Verluste bei der Flüchtigkeit des Anisols zu gross waren, wurde versucht, die Eisessiglösung ohne weiteres zur Analyse zu verwenden: hier trat nun der störende Einfluss auf, dass durch die reichliche Dampfentwicklung etwas HJ und J_2 mitgenommen wurde. Um dies zu vermeiden, wurde vor die alkoholische Silbernitratlösung eine Flasche mit kaliumcarbonathaltiger Arsenigsäurelösung geschaltet[3]). Tatsächlich erhielt man so sehr nahe richtige Analysenresultate; aber äussere Umstände verhinderten eine völlige Durchführung dieser Experimente. Es muss daher genügen, zu erwähnen, dass in zwei unter gleichen Umständen angestellten Versuchen die Konzentration des Anisols im Eisessig nach dem Schütteln mit der Kohle abgenommen hatte. Eine positive Adsorption glaube ich hiermit sicher festgestellt zu haben.

Über die Versuche mit Essigsäure in Anisol ist nichts besonderes zu bemerken.

Tabelle 44.

Essigsäure in Anisol.

m	v	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	Mittelwert λ (beob.)
0·433	25	0·02649	0·02046	14·9	15·5
0·618			0·01784	16·0	

Es sei noch erwähnt, dass das Anisol ein Kahlbaumsches Präparat war, das frisch destilliert wurde; der Eisessig wurde zur Reinigung aus-

[1]) Journ. of the Chem. Soc. **81,** 318 (1902).

[2]) Wiener Monatshefte **19, 116** (1898).

[3]) Siehe Gregor, loc. cit, und Kropatschek, Wien. Monatsh. **25,** 583 (1904).

gefroren. Die *HJ*-Lösung war das speziell von Merck für die Zeiselsche Methode in den Handel gebrachte Präparat. Die Temperatur war 25°.

5. Lösungen in Aceton.

Der folgende Versuch hatte nur halbquantitativen Charakter und wurde ausgeführt, um noch ein Lösungsmittel ganz anderer Art kennen zu lernen; er wurde bei Zimmertemperatur (18·5°) angestellt, und zwar genau wie die Versuche mit Äther.

Tabelle 45.

Benzoesäure.

m	v	$\frac{a}{v}$	v	λ (beob.)
0·764	44·9	0·0686	0·0597	8·2

Versuche mit Glycerin führten zu keinem Ergebnis, weil sich unter dem Einfluss der Kohle durch Oxydation saure Reaktionsprodukte bilden.

6. Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure.

Die Wahl dieses Lösungsmittels erklärt sich auch aus dem später folgenden theoretischen Teil. Zu diesem gleichfalls nur halbquantitativen Versuche dienten Lösungen von Brom in der reinsten Schwefelsäure des Laboratoriums (Dichte 1·84). Die Lösungen wurden mit Jakowkin[1])-schen Pipetten abgemessen, und die Adsorption in schwarz lackierten Flaschen vor sich gehen gelassen. Das Absetzen der Kohle erfolgte in der zähen Flüssigkeit so träge, dass die der Gehaltsbestimmung zugedachten Proben vor dem Titrieren erst einige Stunden zentrifugiert werden mussten. Um zu vermeiden, dass beim Vermischen der Lösung mit Wasser allzu grosse Erwärmung und dadurch Verluste an Brom eintreten, wurde die Flüssigkeit aus der Pipette in eine Flasche gegossen, die etwa 50—100 ccm auf 0° gekühltes Wasser enthielt; dann kam die *KJ*-Lösung und Stärke hinzu, worauf mit Thiosulfat titriert wurde.

Auch hier könnte chemische Wechselwirkung befürchtet werden. Man muss aber bedenken, dass sich Br_2 völlig indifferent H_2SO_4 gegenüber verhält: Verbindungen, die dem Sulfurylchlorid entsprechen, sind nicht isoliert worden[2]); ferner dass die Einwirkung des Broms auf die Kohle, die schon in Wasser bei Zimmertemperatur nicht in Frage kommt, durch konzentrierte Schwefelsäure sehr wahrscheinlich nicht begünstigt wird;

[1]) Loc. cit.

[2]) Dammer, Handbuch der anorg. Chemie **1**, 669.

denn da die möglichen Reaktionsprodukte ziemlich sicher sauer sind, wird eine etwaige Nachbildung derselben durch die Schwefelsäure nicht vorteilhaft beeinflusst werden. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur (18·5°) angestellt.

Tabelle 46.

Brom. $\alpha = 13{\cdot}52$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}649$.

m	v	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	Mittelwert von λ (beob.)
0·254	50·08	0·0205	0·0084	176	176
0·456	50·08	0·0821	0·0417	74·4	69·9
1·009			0·0220	65·4	

7. Lösungen in glaubersalzhaltigem Wasser.

Es wurde noch ein Versuch angestellt mit Benzoesäure in einer 10%igen Glaubersalzlösung bei 25°. Da die erste Kohlensendung aufgebraucht war, wurde mit einer andern Sendung der gleichen Blutkohle gearbeitet; diese adsorbierte (wenn überhaupt anders) nur wenig schwächer, wie folgende Angaben lehren:

m	v	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	λ (aus Tabelle 17 interpoliert)
0·279	50	0·01404	0·00260	303	321

Der Versuch in der Salzlösung ergab ein kaum verschiedenes Resultat.

0·339	50	0·01392	0·00193	292	—

V. Einfluss der Temperatur.

Der Temperatureinfluss erwies sich als sehr gering; er war auch vorerst von keinem besondern Interesse, da die Grössen, mit denen die „Temperaturkoeffizienten“ zusammenhängen, die Adsorptionswärmen, noch völlig unbekannt sind. Es wurde daher nur für eine Lösung, Essigsäure in Wasser, Isothermen bei einer Reihe von Temperaturen, die durch den ganzen möglichen Bereich verteilt waren, bestimmt. Um zu prüfen, wie weit das Verhalten dieser Lösung besonders ist, und um später zu erörternde Vergleiche mit Versuchen von Appleyard und Walker[1]) zu ermöglichen, wurden noch einige andere Isothermen für wässerige Lösungen von Bernsteinsäure und für wässerige und alkoholische Lösungen von Pikrinsäure gemessen.

Was die Ausführung der Versuche betrifft, so genügte mehrfaches

[1]) Loc. cit.

Schütteln mit der Hand, um das Gleichgewicht herzustellen. Bei den höhern Temperaturen war es bequemer, die Lösungsmengen bei Zimmertemperatur abzumessen; die Volumina und Konzentrationen mussten entsprechend umgerechnet werden. Um das bei 93·8° unhandliche Pipettieren zu vermeiden, wurde eine geeignete Menge Lösung aus den Flaschen mit einem Gummigebläse herausgedrückt.

Tabelle 47.

Essigsäure in Wasser. $t = 0°$ $\alpha = 3{\cdot}148$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}550$.

m	v	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	Mittelwert von λ (beob.)	λ (ber.)
1·075	50	0·01033	0·00461	37·6	38·5	39·6
1·363			0·00354	39·3		
0·574	50	0·06390	0·05327	15·9	15·7	14·3
1·484			0·04051	15·4		
0·499	50	0·47497	0·45345	4·64	4·54	4·73
1·066			0·43206	4·44		
1·087	50	0·90162	0·85260	2·57	2·64	—
1·904			0·81317	2·71		

Die Kurve ist wieder ausgesprochen konkav.

Tabelle 48.

Essigsäure in Wasser. $t = 50{\cdot}2°$ $\alpha = 2{\cdot}851$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}394$.

0·621	51·26	0·04792	0·04267	9·58
0·584	50·61	0·43789	0·41825	3·98
0·534	50·61	1·22694	1·19836	2·23

Tabelle 49.

Essigsäure in Wasser. $t = 93{\cdot}8°$ $\alpha = 2{\cdot}938$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}185$.

1·160	51·88	0·04218	0·03741	5·37
0·914	51·88	0·18471	0·17202	4·04

Eine Erörterung dieser Messungsergebnisse wird erst später erfolgen.

Tabelle 50.

Bernsteinsäure in Wasser. $t = 0°$ $\alpha = 5{\cdot}20$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}723$.

0·256	50	0·01375	0·00774	112	113	119
0·880			0·00186	114		
0·447	50	0·04547	0·02957	48·1	50·3	49·6
1·288			0·01180	52·4		
0·511	50	0·10482	0·07861	28·2	29·8	27·0
1·405			0·04367	31·3		
0·527	50	0·28191	0·24774	12·3	12·1	13·2
1·298			0·20773	11·8		

Die Adsorption ist von der bei 25° kaum verschieden[1]).

Tabelle 51.

Pikrinsäure in Wasser. $t = 50{\cdot}2°$ $\alpha = 5{\cdot}082$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}744$.

m	v	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	Mittelwert λ (beob.)	λ (ber.)
0·228	50·61	0·00593	0·00218	222		218
0·536	50·61	0·01777	0·00623	99·1		97·3
0·472	50·61	0·04218	0·02639	50·3		51·3

Auch hier ist der Unterschied gegen die Werte bei Zimmertemperatur sehr gering.

Tabelle 52.

Pikrinsäure in Alkohol (99%). $t = 50{\cdot}2°$ $\alpha = 1{\cdot}936$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}824$.

0·865	52·01	0·00904	0·00187	94·5		92·5
0·396	52·01	0·01996	0·01420	44·8		48·0
0·576	52·01	0·04423	0·03359	24·8		25·0

VI. Einfluss der Kohlenart.

Die nachfolgenden Versuche waren nur bestimmt, Einblick zu geben in den Einfluss, den die Art der Kohle, ihre Reinheit usw. auf die Adsorption ausüben; sie wurden noch nicht systematisch so weit ausgedehnt, dass man die Adsorption auf absolute Werte hätte zurückführen können.

Es wurde zunächst die bisher vor allem benutzte reinste Blutkohle (Merck) einer nochmaligen Reinigung unterworfen: sie wurde einen Tag lang mit konzentrierter Salzsäure gekocht und dann immer wieder mit frischen Wassermengen erhitzt, bis keine Reaktion auf Chlorion im Waschwasser mehr auftrat; dies war nach einigen Wochen der Fall. Die Kohle wurde dann erst im Trockenschrank getrocknet; um möglichst alles Wasser von ihr zu entfernen, wurde darauf noch mit Schwefelsäure getrockneter Bombenstickstoff, der durch glühende Kupferspiralen von Sauerstoff befreit worden war, bei 200—250° 48 Stunden lang über sie geleitet. Der gleichen Trocknung wurde eine Probe der gewöhnlich benutzten (nicht nochmals gereinigten) Blutkohle unterzogen. Aus Tabelle 53 ersieht man, dass sich praktisch durch das Reinigen nichts geändert hat; die Differenz von etwas über 2% ist nicht gross,

[1]) Es muss allerdings bemerkt werden, dass die Versuche ein Jahr nach dem bei 25° ausgeführt wurden, und dass die adsorbierende Fähigkeit der Kohle um 5—10% abgenommen hat. Siehe Näheres, S. 75 Anmerkung.

wenn man bedenkt, wie verschieden die Behandlung beider Kohlen gewesen ist.

Tabelle 53.

Wässerige Essigsäurelösung bei 25° $v = 50$ $\frac{a}{v} = 0.0407$.

Adsorbierender Stoff:	m	c
gereinigte Blutkohle	0·479	0·03424
nicht nochmals gereinigte Blutkohle	0·479	0·03349

Dass die gereinigte etwas schwächer adsorbiert, dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, dass durch das Auswaschen die feinsten und wirksamsten Kohleteilchen weggeschwemmt worden sind, und eine etwas gröbere Kohle zurückgeblieben ist.

Um den Feuchtigkeitsgehalt der benutzten Kohle angenähert zu bestimmen, war die gewöhnliche (nicht gereinigte) Blutkohlenprobe vor der Trocknung gewogen worden. Es ergab sich auf 2·221 g Kohle ein Gewichtsverlust von 0·207 g; dies entspricht einem Feuchtigkeitsgehalt von 9·3%.

Indirekt kann man die Feuchtigkeit dadurch feststellen, dass der λ-Wert für ungetrocknete Kohle (unter sonst gleichen Bedingungen) kleiner sein muss als für getrocknete. Der benutzte Kohlenwert m ist ja nicht reine Kohle, sondern ist Kohle + Feuchtigkeit y; mit der wahren Kohlenmenge $m - y$ muss man den richtigen λ-Wert (für getrocknete Kohle) erhalten.

Der in der oben angeführten Tabelle 53 für nicht gereinigte Kohle angegebene Versuch führt zu einem λ-Wert von 20·4. Ein Versuch mit nicht getrockneter Kohle ergab folgendes:

m	v	$\frac{a}{v}$	c	λ	
0·567	50	0·0407	0·03341	17·4	(Interpolation aus Fig. 4 ergibt 17·3)

Aus der Gleichung für λ:

$$\frac{50}{0.567 - y} \ln \frac{0.04070}{0.03341} = 20.4$$

ergibt sich, $y = 0.0824$, also ein Feuchtigkeitsgehalt von 14·5%.

Die Abweichung dieses Wertes von dem oben direkt gefundenen ist nicht grösser, als es die Fehlerquellen bedingen; die λ-Werte sind ja nur auf 5—10% genau, dank der Verschiedenheit verschiedener Kohleproben und dergleichen.

Hierauf ist wohl auch zurückzuführen, dass ein Versuch mit getrockneter Blutkohle in einer benzolischen Lösung von Benzoesäure einen etwas zu kleinen Wert ergab; es fand sich folgendes:

m	v	$\frac{a}{v}$	c	λ
0·832	50	0·04305	0·02919	23·4

praktisch der gleiche Wert ergibt sich durch Interpolation aus Fig. 9, während der letztere ja etwa 10% kleiner sein sollte. Seine Bedeutung als Beweis dafür, dass die Feuchtigkeit bei nicht wässerigem Lösungsmittel keine besondern Störungen hervorruft (etwa durch Benetzungshinderung oder als Stoff, der in Konkurrenz adsorbiert wird) behält aber dieser Versuch durchaus. Es ist schon an anderer Stelle (S. 36) hierauf hingewiesen worden.

Noch sei erwähnt, dass die Korngrösse der (kugelig angenommenen) Teilchen der Blutkohle mikroskopisch zu etwa 0·0001 cm und ihre Dichte zu 1·621 bestimmt wurde; letztere wurde mit dem Pyknometer festgestellt.

Jetzt mag noch eine Reihe von Versuchen folgen, die mit andern Kohlearten angestellt wurden. Diese lehren vor allem, dass die gefundenen Gesetzmässigkeiten allgemeiner Natur sind, das heisst, nicht etwa von zufälligen Verunreinigungen der Kohle und dergleichen abhängen; dies hätte allerdings bei den weiten Grenzen, für die sie bei einer Kohlenart gültig sind, vielleicht keiner Bestätigung mehr bedurft.

Tabelle 54.

Adsorbierender Stoff: reinste Tierkohle (Merck[1]).

Essigsäure in Wasser bei 25°. $v = 50$ $\alpha = 2·805$ $\frac{1}{n} = 0·485$.

m	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	Mittelwert von λ (beob.)	λ (ber.)
2·471	0·09950	0·06534	8·51	8·47	8·28
2·676		0·06343	8·42		
2·092	0·15784	0·11930	6·69	6·81	6·64
2·309		0·11470	6·92		
2·389	0·28115	0·22165	4·98	4·98	5·08
2·415	0·36729	0·29547	4·50	4·49	4·49
2·478		0·29435	4·47		
2·414	0·56911	0·48083	3·49	3·51	3·66
2·585		0·47446	3·52		
2·238	1·6242	1·5006	1·77	1·72	—
2·334		1·5020	1·67		

Auch hier ist die Kurve gegen die $\frac{a}{c}$-Achse deutlich konkav.

[1]) Die Tierkohle war nochmals mit Wasser ausgekocht und dann bei 200° getrocknet worden; sie gab den gleichen λ-Wert wie eine Probe der nicht nochmals gereinigten, aber bei 200° getrockneten Tierkohle gleicher Herkunft: nämlich 8·47 statt 8·57 für 0·0995 normale Essigsäurelösung.

Zum Verständnis der nachfolgenden Tabelle muss noch bemerkt werden, dass die benutzte Tierkohle, die eben erwähnte (aber nicht nochmals gewaschene) gereinigte Tierkohle (Merck) war; es sind zum Vergleich die λ-Werte für gleiche Konzentrationen mit Blutkohle als adsorbierendem Stoff angeführt und das Verhältnis $\frac{\lambda_{\text{Blutkohle}}}{\lambda_{\text{Tierkohle}}}$. Man sieht, dass es praktisch konstant bleibt, d. h. die Reihenfolge in der Adsorption ist so gut wie quantitativ die gleiche. Die Temperatur war 25°.

Tabelle 55.

m	$\frac{a}{v}$	c	λ (beob.)	Mittelwert von λ (beob.)	$\lambda_{\text{Blutkohle}}$	$\frac{\lambda_{\text{Blutkohle}}}{\lambda_{\text{Tierkohle}}}$
			Essigsäure.			
0·986		0·08349	8·90			
3·482	0·0995	0·05564	8·35	8·60	10·4	1·206
4·025		0·05000	8·55			
			Propionsäure.			
2·297		0·05323	13·3			
3·589	0·09806	0·03866	13·0	13·1	15·9	1·210
3·732		0·03737	12·9			
			Bernsteinsäure [1].			
—	0·09538	—	—	26·1	27·9	1·068

Es sei noch erwähnt, dass gelegentlich eine Knochenkohle von Kahlbaum geprüft wurde, die in groben Stücken geliefert worden war. Nach dem Pulvern ergab sie in Essigsäurelösung der Konzentration 0·0995 einen λ-Wert von bloss 2·80 (statt 8·60 für Tierkohle, bzw. 10·4 für Blutkohle); von dieser Grössenordnung dürfte die Adsorption der gewöhnlich im Laboratorium benutzten Knochenkohle sein.

Auch mit andern adsorbierenden Stoffen wurden Versuche angestellt; es ergab sich aber, dass Quarz, Kaolin (von Merck) und Schwerspat (selbst bereitet) für die hier untersuchten Lösungen ein ganz unverhältnismässig geringeres Adsorptionsvermögen besassen [2]; die Konzentrationsänderungen betrugen weniger als 1% (bei etwa 2 g des adsorbierenden Stoffes in 50 ccm Lösung). Platinschwarz (von Heraeus bezogen) adsorbierte etwas stärker; hier aber ist die grosse Dichte des Stoffes unbequem; denn falls die Korngrösse des Schwarzes die gleiche ist, wie die der Kohle (was recht wahrscheinlich ist), so müsste man die etwa 15fache Menge benutzen, um die gleiche Oberflächenentwicklung und damit entsprechende Adsorption zu erzielen. Es wurden daher vorerst keine Versuche in dieser Richtung angestellt.

[1]) Siehe Tabelle 6. [2]) Siehe auch S. 92, Anmerkung 7.

C. Theoretischer Teil.

I. Die Gestalt der Adsorptionsgleichung.

Die frühern Theorien der Adsorption suchten diese entweder auf die Eigenschaften einer unter höhern Druck befindlichen Oberflächenschicht [Lagergren[1]), Parks[2]) u. a.] oder auf die Vorgänge der Benetzung [Quincke[3]), J. J. Thomson[4]) u. a.] zurückzuführen.

Was die erste Anschauungsweise betrifft, so ist sie an sich zweifellos berechtigt. Gelingt es, sachgemässe Annahmen zu machen über die Druckvolumenverhältnisse an der Oberfläche „fest-flüssig" [wie sie etwa neuerdings Bakker[5]) für die Oberfläche „flüssig-gasförmig" gemacht hat], so steht eine Behandlung der Adsorption von diesem Standpunkt aus nichts im Wege; nur die Wahl einer geeigneten Zustandsgleichung für die Oberflächenschicht erscheint vorerst schwierig. Lagergren, dessen Ansichten Ostwald[6]) eingehend kritisiert hat, betrachtet die Oberflächenschicht einfach als eine Flüssigkeitshaut unter höherm Druck. Diese Ansicht scheint trotz Ostwalds Einwände etwas richtiges an sich zu haben, wie man später sehen wird. Irrtümlich ist es jedenfalls, wenn Lagergren zur Beantwortung der Frage: Welcher gelöster Stoff wird in den Raum höhern Druckes zu dringen bestrebt sein? das van 't Hoff-Le Chateliersche Prinzip in der Weise anwendet, dass er Stoffe, die unter Druck löslicher sind, an die Oberfläche gehen lässt, und umgekehrt. Von Löslichkeit kann streng genommen natürlich nur bei Anwesenheit des festen Stoffes die Rede sein; hier muss es also heissen: Solche Stoffe sind bestrebt, in den Raum höhern Drucks zu dringen, die die Kompressibilität der Lösung erhöhen und das Volumen derselben verkleinern. Die entsprechenden Gleichungen hat im Grunde J. J. Thomson[7]) bereits abgeleitet. Wie aber schon gesagt wurde, stösst ein Versuch, die Adsorptionserscheinungen von diesem Gesichtspunkte aus zu erklären, vorläufig auf manche Schwierigkeit.

Quincke und Thomson führen die Adsorption auf Benetzungsvorgänge zurück, was unter Umständen richtige Resultate bringen kann, stets aber mit Unsicherheiten behaftet ist.

---

[1]) Bigh. t. k. Svenska Vet. Ak. Handl. **24**, 2, No. 4 und 5 (1899).
[2]) Phil. Mag. **4**, 240 (1902) und **5**, 517 (1903).
[3]) Wied. Ann. **2**, 145 (1877).
[4]) Thomson und Monckman, Proceed. of the Camb. Philos. Soc. **6** (1889).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 95 (1906).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 174 (1900).
[7]) Applicat. of dynamics to phys. and chem. S. 237 bis 240.

Der Vorgang der Benetzung wird bisher immer durch die Wechselwirkung dreier Oberflächenspannungen beschrieben: der Oberflächenspannung „fest-gasförmig“ (*sg*), „fest-flüssig“ (*sf*) und „flüssig-gasförmig“ (*fg*). Alle drei sind positiv: von (*fg*) ist dies wohl bekannt; dass (*sg*) positiv ist, folgt daraus, dass kleine Kristalle einen grössern Dampfdruck haben als grosse, und dass man amorphe feste Stoffe stetig aus Flüssigkeiten durch Abkühlen erhalten kann. Da Flüssigkeiten positive Oberflächenspannungen gegen Gase haben, und die Oberflächenspannungen mit sinkender Temperatur wachsen, ergibt sich im allgemeinen ein positiver Wert von (*sg*), der grösser ist als (*fg*). Ähnliche Gründe gelten für (*sf*): kleine Kristalle sind löslicher als grosse, und man kann die gleiche Überlegung, wie sie eben für eine Flüssigkeit und ein Gas angewandt wurde, auf zwei nicht mischbare durch eine von einer positiven Oberflächenspannung beherrschten Oberfläche getrennten Flüssigkeiten anwenden, indem man die eine durch Abkühlen in einen amorphen festen Stoff verwandelt[1]).

Bei der Benetzung verschwindet die Oberfläche „fest-gasförmig“, und es entstehen zwei neue Oberflächen „fest-flüssig“ und „flüssig-gasförmig“. Da der Vorgang freiwillig verläuft, Arbeit also dabei gewonnen wird, da ferner die Oberflächengrösse unverändert bleibt, und die Oberflächenarbeiten die Produkte aus Oberflächengrösse und -spannung sind, folgt als die Benetzung bedingende Gleichung:

$$(sg) > (sf) + (fg). \qquad (6)$$

Aus dieser Gleichung ersieht man, dass Flüssigkeiten mit kleiner (*fg*), falls die (*sf*) nicht zu verschieden sind, besser benetzen und Flüssigkeit mit einer grössern (*fg*) von einer Oberfläche verdrängen werden. Dem entspricht, dass wenig „kohärente“ Flüssigkeiten [d. h. Flüssigkeiten mit kleiner (*fg*)] wie Äther, Alkohol, Benzol und andere stark kohärente wie Wasser, Glycerin u. a. von Oberflächen verdrängen. Ist nun eine Lösung weniger kohärent als das reine Lösungsmittel, so wird man erwarten dürfen, dass die Lösung das reine Lösungsmittel von der Oberfläche verdrängen wird, d. h. der gelöste Stoff wird adsorbiert. Die Anschauungen Quinckes[2]) und Thomsons[3]), auf die ich nicht näher eingehen will, unterscheiden sich vor allem dadurch von der eben skizzierten qualitativen Betrachtungsweise, dass sie endliche Randwinkel annehmen; statt der obigen Ungleichung ergibt sich eine Gleichung, aus der eine Beziehung zwischen den Oberflächenspannungen

[1]) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie II³, 2. Aufl, S. 237—238; und auch Quincke, Wied. Ann. **2**, 145 (1877).

[2]) loc. cit. [3]) loc. cit.

(sf) und (fg) folgt. Als entscheidend für die Adsorption wird die Oberflächenspannung „fest-flüssig" angesehen, auf deren Grössenfolge aus den Benetzungserscheinungen, Randwinkel usw. geschlossen wird. Da die Existenz eindeutig definierter Randwinkel mit Recht bezweifelt wird, erscheint diese Schlussweise unsicher. Richtig ist es aber jedenfalls, wenn die Oberflächenspannung „fest-flüssig"[1]) als Erklärungsgrundlage genommen wird, denn sie ist die einzige Grösse, die sich bei dem Adsorptionsvorgang ändert. Man kann ja das Adsorptionsgleichgewicht erreichen, ohne dass man die Lösung den adsorbierenden Stoff benetzen lässt. Es tritt derselbe Endzustand ein, wenn man das Lösungsmittel benetzen lässt und dann erst den adsorbierbaren Stoff auflöst. Es erscheint also zweckmässig, die ganze Betrachtung auf dieser Oberflächenspannung (sf) aufzubauen.

Diese Oberflächenspannung ist allerdings nur in einigen wenigen Fällen gemessen worden[2]); man weiss mit Sicherheit nur von ihr, dass sie positiv ist; nichtsdestoweniger lassen sich mit ihr ziemlich weitgehende Schlüsse über die Adsorptionserscheinungen ziehen. Dies wird dadurch möglich, dass, sofern es sich nur um gut definierte Gleichgewichte handelt, wie das hier der Fall ist, und man zur Beschreibung der Vorgänge geeignete Grössen benutzt, die Thermodynamik ziemlich viel vorauszusagen gestattet. Unter den vorliegenden Bedingungen lässt sich folgendes schliessen: Die Oberflächenenergie an der Grenzfläche „fest-flüssig" strebt als potentielle Energie einem Minimum zu: da die Oberflächengrösse sich nicht ändern kann, wird sich nur die Spannung (sf) zu verkleinern suchen. Hieraus folgt, dass, wenn ein gelöster Stoff die Spannung (sf) mit steigender Konzentration in der Lösung verringert, er das Bestreben haben wird, seine Konzentration an der Oberfläche zu vermehren. Mit andern Worten: Erniedrigt ein Stoff in Lösung die Spannung „fest-flüssig", so wird er adsorbiert werden und umgekehrt.

In analytischer Form lässt sich dies Ergebnis am einfachsten aus

[1]) Gegen die Anwendung dieser Grösse scheint eine gewisse Voreingenommenheit zu herrschen. Es sei aber bemerkt, dass, wenn man die Oberfläche „fest-flüssig" als Sitz einer potentiellen Energie ansieht, was aus Stetigkeitsgründen notwendig ist, und allein schon aus Analogie mit den andern Oberflächenerscheinungen berechtigt erscheint, die einzige Annahme, die noch in einer Oberflächenspannung (sf) drin steckt, die ist, dass die Kapazitätsgrösse der Oberflächenenergie der Oberflächengrösse proportional ist; dies ist aber wohl ebenso wahrscheinlich, als wenn man die chemische Energie eines Stoffes als seiner Menge proportional annimmt.

[2]) Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 495 (1900), und Hulett, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 385 (1901).

der von Gibbs[1]) gegebenen Gleichung ableiten:

$$d\sigma = \eta_s dt - \Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 - \cdots$$

ableiten; hier ist σ allgemein eine Oberflächenspannung, η_s der Überschuss der Entropie, den die an der Oberfläche befindliche Masse besitzt, verglichen mit der Entropie, die sie haben würde, falls sie sich homogen bis zur Grenzfläche ausdehnte, und zwar diesen Überschuss auf die Oberflächeneinheit gerechnet; t ist die Temperatur, Γ_1 die Menge des ersten Stoffes (des Lösungsmittels), die sich in der Oberfläche mehr befindet, als wenn sich derselbe in gleichmässiger Dichte bis zur Trennungsfläche ausbreitete, und zwar auch auf die Oberflächeneinheit berechnet; Γ_2 ist die gleiche Grösse für den zweiten Stoff (den gelösten Stoff); μ_1 und μ_2 sind die chemischen Potentiale.

Bei konstanter Temperatur und Vernachlässigung der Verdichtung des Lösungsmittels[2]) ergibt sich:

$$\Gamma_2 = -\frac{d\sigma}{d\mu_2}.$$

Setzt man unter Anwendung des van't Hoffschen Gesetzes für verdünnte Lösungen:

$$d\mu_2 = RT\frac{dC}{C},$$

so erhält man:

$$\Gamma_2 = -\frac{C}{RT}\frac{d\sigma}{dC}\text{ [3])}. \qquad (7)$$

Diese Gleichung spricht den oben aufgestellten Satz aus: Nimmt eine beliebige Oberflächenspannung mit steigender Konzentration des gelösten Stoffes ab, so ist der Überschuss desselben Γ_2 an der Oberfläche positiv, d. h. der gelöste Stoff wird adsorbiert und umgekehrt.

Um auf Grund dieser Gleichung (7) zu Formeln zu gelangen, mit deren Hilfe sich die beobachteten Adsorptionserscheinungen ausdrücken lassen, müsste die Abhängigkeit der Oberflächenspannung (sf) von der Konzentration der Lösung bekannt sein.

Dies ist nun nicht der Fall; man kann aber umgekehrt die empirisch gefundenen Beziehungen mit der thermodynamisch gegebenen Gleichung (7) verknüpfen und zusehen, ob die Abhängigkeit der Oberflächenspannung (sf) von der Konzentration usw., zu der man so ge-

---

[1]) Thermodyn. Studien Seite 271.

[2]) Gibbs, loc. cit. Seite 277.

[3]) Siehe über die Ableitung entsprechender Formeln: J. J. Thomson, Applications of dynamics to physics and chemistry Seite 191, ferner Warburg (Wied. Ann. **41**, 14. 1890) und Emslander und Freundlich [Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 319. Anmerk. 3 (1904)].

langt, wahrscheinlich ist, und so eine Erklärung für die Gestalt der Adsorptionsgleichung gewinnen. Solches gelingt, wenn man aus Gleichung (7) und (4) die adsorbierte Menge x eliminiert.

Um dies zu erreichen, bedenke man, dass Γ_2 gleich der in der Oberflächeneinheit wirklich vorhandenen Menge $\frac{x}{\omega}$ ist (ω ist wieder die Grösse der Oberfläche), vermindert um die pro Oberflächeneinheit berechnete Menge, die dort wäre, wenn keine Adsorption stattfände. Da dann im Volumen v die Menge a sich befände, ist im Volumen der Oberflächenschicht $\omega . \tau$ (wo τ die Dicke der letztern bedeutet), $\frac{a . \omega . \tau}{v}$; also ist $\Gamma_2 = \frac{x}{\omega} - \frac{a\tau}{v}$, folglich Gleichung (7) nach x aufgelöst:

$$x = -\frac{C . \omega}{R . T} \frac{d\sigma}{dC} + \frac{a . \omega . \tau}{v} .$$

Gleichung (4) nach x aufgelöst, ergibt:

$$x = a\left(1 - e^{-\alpha \cdot \frac{m}{v} \left(\frac{a}{v}\right)^{-\frac{1}{n}}}\right).$$

Entwickelt man den Exponentialausdruck in eine Reihe unter Vernachlässigung der höhern Glieder (was für kleine Konzentrationen zulässig ist) und bedenkt ferner, dass $\frac{a}{v} = C$ (bei variablem a und v), und dass $m = \delta . \omega$ ist (wo δ eine von der Feinheit der Kohle abhängige Konstante ist), so ergibt sich die Differentialgleichung:

$$\frac{d\sigma}{dC} = \tau . R . T - \alpha . \delta . R . T . C^{-\frac{1}{n}},$$

integriert ergibt sich:

$$\sigma = \sigma_0 + A . C - B \cdot \frac{n}{n-1} C^{1-\frac{1}{n}}, \qquad (8)$$

wo $A = \tau . R . T$ und $B = \alpha . \delta . R . T$[1]) ist; σ_0 bedeutet die Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels.

Die Abhängigkeit einer Oberflächenspannung „fest-flüssig" von der Konzentration einer Lösung ist nun, wie gesagt, nicht bekannt. Wohl aber sind, wie später gezeigt werden wird, die verschiedenen Ober-

[1]) Es sieht aus, als ob B und damit σ von der Feinheit der Kohle (von δ) abhängig wäre, was natürlich unmöglich ist. Man muss aber sich erinnern, dass α (der Adsorptionswert λ für die Konzentration 1) der Feinheit der Kohle proportional wächst; da die Grösse δ der Verteilung umgekehrt proportional ist, hebt sich dieser Einfluss notwendig heraus, und es bleibt nur die durch α ausgedrückte Eigentümlichkeit der Kohlenart, des gelösten Stoffes usw. übrig.

flächenerscheinungen einander so ähnlich, dass man Schlüsse, die bei der einen gezogen wurden, auf die andere übertragen darf. Man könnte so versuchen, das Sinken der Oberflächenspannung von Wasser gegen Luft bei Zusatz von kleinen Fettsäuremengen durch eine Gleichung der Form (8) auszudrücken. Dies gelingt tatsächlich; es sind σ_0 und A vorgeschrieben; letzteres wird — alles absolut und in Zentimetern gerechnet — gleich 24780, wenn man die Dicke der Oberflächenschicht gleich der molekularen Wirkungssphäre ca. 10^{-6} cm setzt. Durch Probieren findet man zueinander passende Werte von B und n. Die von Drucker[1]) beobachteten Oberflächenspannungen verdünnter Lösungen von Propionsäure in Wasser bei 25° lassen sich so mittels einer Formel:

$$\sigma = 71{\cdot}68 + 24780\, C - 6419 \,.\, 1{\cdot}342 \,.\, C^{0{\cdot}745}$$

berechnen, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 56.

C	σ (beob.)	σ (ber.)
0	71·68	—
$\frac{0{\cdot}1332}{1000}$	64·16	63·8
$\frac{0{\cdot}2583}{1000}$	59·46	59·8
$\frac{0{\cdot}7909}{1000}$	48·81	49·2
$\frac{1{\cdot}335}{1000}$	43·66	42·5

Ich lege einem so weitgehenden Analogieschluss natürlich kein besonderes Gewicht bei und möchte die Berechnung vor allem auch als Illustration dazu betrachtet wissen, welcher Art die durch Gleichung (8) ausgedrückte Beziehung ist. Worauf es ankommt, und was sich als Ergebnis dieser Überlegung behaupten lässt, ist aber folgendes:

Das, was für die Adsorptionserscheinungen am typischsten ist, die grossen Werte des „Adsorptionskoeffizienten“ bei kleiner Konzentration in der Lösung (siehe Fig. 1), bzw. das starke Sinken der λ-Werte (siehe Fig. 3) lässt sich darauf zurückführen, dass die Oberflächenspannung „fest-flüssig“, wie es für Oberflächenspannungen charakteristisch ist, durch kleine Mengen gelöster Stoffe relativ am stärksten erniedrigt wird.

Weshalb die Oberflächenspannungskonzentrationsfunktion häufig

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 641 (1905). Es muss bemerkt werden, dass dort die angegebenen absoluten Werte für die Oberflächenspannung versehentlich in einem falschen Masse angeführt sind, worauf mich Herr Dr. Drucker aufmerksam gemacht hat. Man erhält die richtigen Werte durch Multiplikation mit 0·981.

eine solche Gestalt hat, ist eine Frage für sich, deren Beantwortung nicht ganz einfach ist; denn, molekulartheoretisch gesprochen, handelt es sich um Änderungen der Grösse a in der van der Waalsschen Zustandsgleichung unter dem Einfluss eines zweiten gelösten Stoffes. Hier treten Grössen $a_{1\cdot 2}$ usw. auf, deren experimentelle Behandlung bisher kaum geglückt ist.

Nichtsdestoweniger mag hier auf eine Überlegung von Gibbs[1]) hingewiesen werden, die diese Tatsache, wenn nicht erklärt, so doch als wahrscheinlich voraussehen lässt, und die auch sonst mannigfache Anwendung gestattet. Gibbs macht darauf aufmerksam, dass kleine Mengen eines gelösten Stoffes wohl die Oberflächenspannung stark erniedrigen, nicht aber stark erhöhen können. Denn erhöht ein gelöster Stoff in kleiner Menge die Oberflächenspannung, so nimmt die an sich schon kleine Konzentration desselben an der Oberfläche ab: seine „Oberflächenspannung erhöhende“ Wirksamkeit trägt also in sich einen entgegenwirkendes Moment; erniedrigt aber ein gelöster Stoff die Spannnung, so wird seine Konzentration an der Oberfläche grösser, die Spannung sinkt bis zu einer gewissen Grenze weiter. Es lässt sich also eine starke Erniedrigung einer Oberflächenspannung durch kleine Mengen eines gelösten Stoffes als durchaus wahrscheinlich betrachten[2]). Der folgende Abschnitt wird eine Reihe Anwendungen dieses Satzes bringen.

Diese Überlegungen beantworten nur die Frage, warum die $\frac{x}{m}$-c-Kurven so stark ansteigen (siehe Fig. 1), bzw. die λ-$\frac{a}{v}$-Kurven so stark fallen (siehe Fig. 3), nicht aber, warum bei konstantem $\frac{a}{v}$ und wechselndem m die Beziehung:

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a - x}$$

---

[1]) Thermodyn. Studien S. 321.

[2]) Es sei daran erinnert, dass die durch die meisten Methoden gemessenen Oberflächenspannungen von Lösungen „statische“ sind, d. h. bei ihnen haben sich schon die Konzentrationsänderungen eingestellt, die Erniedrigungen sind entsprechend vergrössert. Nur die Methoden der schwingenden Strahlen [siehe u. a. Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **29**, 71 (1879) u. **34**, 130 (1882)] und der Strahlhöhe [Dupré, Ann. de chim. et de phys. (4) **7**, 422 (1866)] geben durchaus „dynamische“ Werte. So sank statisch gemessen die Oberflächenspannung von Wasser auf Zusatz von $^1/_{5000}$ seines Gewichts an Seife von 7·01 mg/mm auf 3·67 mg/mm (Dupré, loc. cit. S. 409), während sie nach der Strahlhöhenmethode unverändert blieb [Dupré, Ann. de chim. et de phys. (4) **9**, 379 (1866)]. Ich möchte noch darauf hinweisen, dass die Oberflächenspannungskonzentrationskurve, wie sie Dupré (loc. cit. **7**, 409) für eine Seifenlösung angibt, sich sicher nach einer Gleichung (8) würde berechnen lassen.

gilt. Die Ursache hiervon wird sich bequemer erörtern lassen, wenn eine Reihe anderer Punkte angeführt worden sind; sie soll daher an einer spätern Stelle zur Sprache kommen.

II. Stöchiometrie der Adsorption.

Ein Dreifaches ist hier zu berücksichtigen: Abhängigkeit vom Lösungsmittel, vom gelösten Stoff und von der adsorbierenden Oberfläche. Die beiden ersten Einflüsse lassen sich bequem gemeinsam behandeln.

a. Abhängigkeit vom Lösungsmittel und vom gelösten Stoff.

Man kommt am besten zum Ziel, wenn man danach fragt, welchen Verlauf wird die (sf)-Kurve für die Gemische zweier Lösungsmittel haben? Von den drei einfachsten möglichen Formen, der einsinnigen, der mit einem Maximum und der mit einem Minimum, wie sie Fig. 10 zeigt, ist die mit einem Maximum am unwahrscheinlichsten. Denn wie wir eben gesehen haben, können kleine Zusätze eines zweiten Stoffes eine Oberflächenspannung nur wenig erhöhen; ein starkes Ansteigen, wie es ein ausgeprägtes Maximum erfordern würde, ist also im allgemeinen nicht möglich. Im Einklange hiermit steht die Tatsache, dass eine negative Adsorption, wenn sie überhaupt vorkommt, nur sehr klein sein kann. In der Tat habe ich nur positive Adsorptionen beobachtet, und die wenigen negativen, die Lagergren[1]) in wässerigen Salzlösungen gefunden hat, sind ausserordentlich klein.

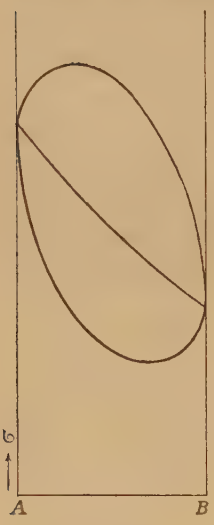


Fig. 10.

Da die eben benutzte Überlegung für Oberflächenspannungen im allgemeinen gilt, kann man ihre Richtigkeit auch an Oberflächenspannungen (fg) prüfen. Es ist mit Hinblick hierauf charakteristisch, dass bisher nur bei Schwefelsäure-Wassermischungen[2]) eine Maximum der Oberflächenspannung bei einer Zusammensetzung von $H_2SO_4 + 5H_2O$ gefunden wurde; es handelt sich also wohl um das

[1]) Loc. cit.

[2]) Siehe Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. **29**, 165 (1886). Vermutlich wird auch das von Aten [Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 124 (1906)] untersuchte Gemisch Pyridin—Methyljodid, ein Maximum zeigen, da die entstehende Verbindung salzartigen Charakter hat, und dementsprechend eine grössere Oberflächenspannung zeigen wird als die Komponenten.

Auftreten eines Hydrates von besondern Eigenschaften. Wichtig ist aber, dass, wie man deutlich aus der von Christoff[1]) gegebenen Kurve ersieht, an beiden Enden in der Nähe der reinen Lösungsmittel Wendepunkte auftreten: das Ansteigen ist also erst sehr gering.

Dagegen sind nach der auf Seite 55 erwähnten Gibbsschen Überlegung Kurven mit einem Minimum zu erwarten, und solche sind nun tatsächlich sehr häufig. So gibt Whatmough[2]) folgende Paare dieses Typus an:

Toluol—Xylol,
Äthylacetat—Amylalkohol,
Schwefelkohlenstoff—Dichloräthylen,
Essigsäure (wohl auch andere Fettsäuren) —Jodäthyl,
„ („ „ „ „) —Tetrachlormethan,
„ („ „ „ „) —Benzol,
„ („ „ „ „) —Chloroform,
Tetrachlormethan—Chloroform,
Benzol—Jodäthyl.

Drucker[3]) fand bei Gemischen von Wasser und Valerian-, bzw. Isovaleriansäure Minima.

Eine ausgesprochene Neigung zur Bildung eines Minimums (vielleicht ist ein solches nur deshalb nicht beobachtet worden, weil es in allzu grosser Nähe der einen Komponenten lag) zeigen:

Fettsäuren—Wasser,
Äther—Schwefelkohlenstoff,
Äther—Benzol,
Chloroform—Schwefelkohlenstoff,
Benzol—Chloroform,
Benzol—Schwefelkohlenstoff.

Aber selbst bei Gemischen, deren Verlauf dem geradlinigen sich nähert, lassen bei genauerm Zusehen erkennen, dass die beobachteten σ-Werte so gut wie durchweg unter den nach der Mischungsregel berechneten liegen; also auch hier die Tendenz zu einem Minimum. Dieses findet sich bei fast allen von Linebarger[4]) und Herzen[5]) untersuchten Gemischen, so z. B. bei:

Äthylbenzoat, bzw. Terpentin—Toluol,
Anilin, bzw. Dimethylanilin—Toluol,
Äthylacetat—Benzol, bzw. Nitrobenzol, bzw. Dimethylanilin

und viele mehr.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 622 (1906).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 129 (1902).
[3]) Loc. cit.
[4]) Amer. Journ. of Science (4) **2**, 226 (1896).
[5]) Arch. d. Genève (4) **14**, 232 (1902).

Man darf also sagen: Das an sich wahrscheinliche Auftreten eines Minimums, bzw. die Neigung dazu ist bei der Oberflächenspannung (fg) von Gemischen weitgehend vorhanden.

Dies Ergebnis kann man nun wieder auf die Oberflächenspannung (sf) übertragen (dass die Oberflächenerscheinungen verschiedener Art einander ausserordentlich ähnlich sind, soll später, wie schon erwähnt, noch näher erläutert werden). Nehmen wir zunächst eine Minimumkurve an, so ergibt sich daraus das nicht ganz uninteressante Resultat: Der Stoff A wird in grossen Verdünnungen im Lösungsmittel B adsorbiert werden, und B umgekehrt im Lösungsmittel A, denn je beide erniedrigen die Oberflächenspannung je der reinen Medien. Dass dieses zutrifft, geht aus den Versuchen mit Essigsäure und Anisol hervor: es wurde Essigsäure in Anisol adsorbiert und auch umgekehrt, Anisol in Eisessig. Man kann weiter kaum bezweifeln, dass Äther bei seiner kleinen Spannung (fg) (siehe Seite 50) Essigsäure von Oberflächen verdrängt, also adsorbiert wird; Essigsäure wird aber auch in Äther absorbiert (siehe Tabelle 41). Ähnliches gilt für Essigsäure—Benzol.

Für die nächsten Überlegungen braucht die Oberflächenspannungskonzentrationskurve kein ausgesprochenes Minimum zu haben. Es genügt, wenn sie unterhalb der geraden Verbindungslinie der Oberflächenspannungen der reinen Lösungsmittel verläuft. Diese Gestalt erklärt zunächst einmal, warum bei grössern Werten von $\frac{a}{c}$ Gleichung (4) nicht mehr gilt, mit andern Worten, warum die $\lg \lambda - \lg \frac{a}{c}$-Kurve gegen die $\lg \frac{a}{c}$-Achse konkav ist. Gleichung (8) gilt, wie wir sahen, nur für verdünnte Lösungen, und das gleiche folgt somit für Gleichung (4). Nur dort gewahren wir das starke Abnehmen der Ordinaten, wie es durch die genannte Funktion bedingt ist. Früher oder später biegt sich die (sf)-Kurve um, die genannte Funktion genügt also nicht mehr zu ihrer Beschreibung. Das Umbiegen bedingt aber nichts anderes, als eine gegen sonst verringerte Abnahme der Spannung mit zunehmender Konzentration; dementsprechend wird die Adsorption geringer, die λ-Werte werden kleiner: wir haben nichts anderes als die eben erwähnte Neigung der $\lg \lambda - \lg \frac{a}{v}$-Kurve, gegen die $\lg \frac{a}{v}$-Achse konkav zu werden.

Wie sich verschiedene gelöste Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln verhalten, ersieht man am besten aus einer graphischen Darstellung. In Fig. 11 sind eine Anzahl Oberflächenspannungskonzentra-

tionsdiagramme ineinander geschoben worden, derart, dass der Massstab der Ordinate (des σ) unverändert bleibt, der Massstab der Konzentration aber (Mol pro Mol) bei jedem Paar anders ist, z. B. zwischen Wasser —Benzol doppelt so gross wie zwischen Wasser—Schwefelsäure und so fort. Es sei bemerkt, dass wie bei den gerade vorausgehenden Überlegungen keine Minimumkurven vorausgesetzt sind, sondern nun solche, die unter der geraden Verbindungslinie verlaufen, und ferner, dass die hier angegebene Reihenfolge der Flüssigkeiten später erst näher begründet wird[1]). Aus der Fig. 11 ergeben sich folgende Sätze:

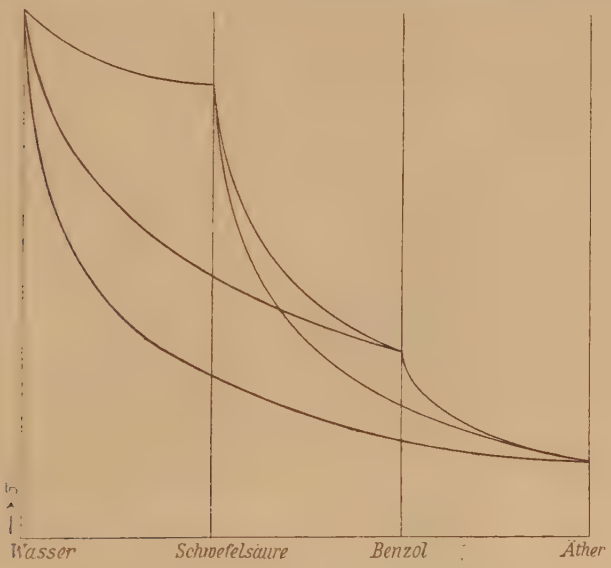


Fig. 11.

1. Im allgemeinen erniedrigt ein gelöster Stoff die Oberflächenspannung (sf) eines Lösungsmittels, um so stärker, wird also umso stärker adsorbiert, je kleiner seine Oberflächenspannung ist.

2. In Stoffen mit kleinen (sf), die also selbst in Medien mit grossem (sf) stark adsorbiert werden, müssen andere Stoffe schwach adsorbiert werden, und umgekehrt: in Stoffen, die in andern Medien mit grossen (sf) schwach adsorbiert werden,

[1]) Die Kurven sind durchgezeichnet worden, als ob die angeführten Stoffe sich in allen Verhältnissen mischten; da es bei der folgenden Betrachtung nur auf die kurzen Strecken ankommt, die dicht bei den reinen Medien liegen, ist der ganze Verlauf in der Mitte gleichgültig.

müssen die meisten andern Stoffe [die mit kleinen (*sf*)] stark adsorbiert werden.

Es lässt sich also nach diesem letzten Satz aus der Reihenfolge, in der Stoffe in Wasser z. B. adsorbiert werden, schliessen, wie diese Stoffe sich als Medien verhalten müssen. Um dies experimentell prüfen zu können, sind zunächst in der folgender Tabelle die λ-Werte, welche ja ein Mass für die Adsorption darstellen, für verschiedene Stoffe in Wasser bei einer Konzentration von 0·05 Mole (bzw. Äquivalent) im Liter zusammengestellt worden; diese wurden durch Inter-, bzw. Extrapolation aus den früher angeführten Werten erhalten[1]). Der Temperatureinfluss ist, wie man schon gesehen hat, so gering, dass man für diesen Vergleich billig Werte bei 0° neben solche bei 25° setzen darf.

Tabelle 57.

Gelöster Stoff	λ
Ameisensäure	12·5
Essigsäure	15·6
Propionsäure	23·9
Buttersäure	40·6
Monochloressigsäure	29·7
Dichloressigsäure	30·8
Trichloressigsäure	21 (?)
Bernsteinsäure	47·2
Citronensäure	53
Benzoesäure	140
o-Chlorbenzoesäure	154
o-Nitrobenzoesäure	87 (?)
m-Nitrobenzoesäure	204
Salicylsäure	160 (?)
Mellithsäure	113
Mandelsäure	54·6
Pikrinsäure	50·0
Benzolsulfosäure	21·1
Sulfanilsäure	26·5
Chlor	190
Brom	177
Phenylthioharnstoff	89 (?)

Dieser Tabelle muss noch hinzugefügt werden:

Stark dissociierte Stoffe, Salze (speziell anorganische), hydroxylhaltige Körper (Zucker) usw.

werden sehr schwach adsorbiert (λ so gross oder kleiner als $\lambda_{\text{Ameisensäure}}$).

[1]) Man hätte auch α, d. h. λ für $\frac{a}{v} = 1$, benutzen können; dann hätte man aber die meisten Werte allzuweit extrapolieren müssen.

Stoffe, die Wasser von Oberflächen verdrängen, Äther, Benzol usw., sind als gut adsorbierbar anzusehen.

Es mag hier erwähnt werden, dass, um diese letzte Erscheinung deutlich zu erkennen, Versuche am geeignetsten sind, bei denen man den pulverförmigen, adsorbierenden festen Stoff mit den beiden Flüssigkeiten, sofern sie nicht mischbar sind, schüttelt. Die besser benetzende (also auch stärker adsorbierbare) Flüssigkeit hält den festen Stoff an der Grenzfläche fest. Solche Versuche wurden mit der benutzten Blutkohle angestellt und zeigten, dass, wie zu erwarten, Äther, Benzol usw. besser benetzten.

Kurz zusammengefasst: Auf die Adsorption in Wasser wirken benachteiligend: Neigung zur Dissociation, Anhäufung von *OH*-Gruppen, die Sulfogruppe; auf die Adsorption in Wasser wirken begünstigend: die Phenylgruppe, zum Teil wohl auch die Halogene, die Nitrogruppe u. a., sofern sie nicht die Dissociation zu stark erhöhen (man beachte:

$$\lambda_{\text{Monochloressigsäure}} > \lambda_{\text{Essigsäure}}\,;\quad \lambda_{o\text{-Chlorbenzoesäure}} > \lambda_{\text{Benzoesäure}}).$$

Der oben ausgesprochene zweite Satz berechtigt zu folgendem Schluss: In organischen Lösungsmitteln wird die Adsorption gering sein; in Lösungen von Glycerin, in konzentrierter Schwefelsäure wird sie so gross, wenn nicht grösser als in Wasser sein (Voraussetzung ist natürlich, dass sich die benachteiligende Wirkung der Sulfogruppe auch in der Schwefelsäure wiederfindet, was zu erwarten ist; findet sich ja auch die Eigenschaft des Chlors, stark adsorbiert zu werden, in den chlorsubstituierten Säuren wieder).

Die Tatsachen geben diesen Erwartungen recht. In den nachfolgenden Tabellen sind die λ-Werte verschiedener Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln verglichen, und zwar sind die Konzentrationen in Molen pro 200 Mole Lösungsmittel gerechnet. Es muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass die λ-Werte gleichfalls umzurechnen sind; wie leicht einzusehen ist, muss man die früher angegebenen Werte für jedes Lösungsmittel mit dem Verhältnis:

$$\frac{\text{Zahl der in 1000 ccm enthaltenen Mole}}{1000}$$

multiplizieren.

Tabelle 58.

Essigsäure, gelöst in	$\lambda.10$
Wasser	3·20
Benzol	1·53
Äther	0·22
Anisol	0·995

Tabelle 59.

Benzoesäure, gelöst in	$\lambda.10$
Wasser	25·1
Benzol	2·28
Äther	1·33
Aceton	1·13

Tabelle 60.

Salicylsäure, gelöst in	$\lambda.10$
Wasser	28 (?)
Benzol	3·79

Tabelle 61.

Pikrinsäure, gelöst in	$\lambda.10$
Wasser	8·41
Alkohol	2·13
Benzol	1·71

Tabelle 62.

Brom, gelöst in	$\lambda.10$
konzentrierter Schwefelsäure	12·0
Wasser	22·4
Äther	4·36

Dass die Temperatur nicht immer genau die gleiche ist, macht bei der Kleinheit ihres Einflusses auch hier wenig aus. Es liegt natürlich eine grosse Willkür darin, einfach alle Stoffe, gelöste wie Lösungsmittel, als monomolekular anzunehmen; da aber zur Zeit die Kenntnisse über die Association der Flüssigkeit nicht recht sicher sind, habe ich auf eine Einführung der letztern verzichtet. Ein Überschlag ergibt leicht, dass nur wenig dadurch geändert wird. Wenn man z. B. Wasser als trimolekular auffasst, so steigt wohl der Wert des λ (es entspricht ja jetzt eine Lösung von 1 Mol auf 200 Mole einer kleinern normalen Lösung), aber der Faktor $\frac{\text{Molzahl in 1000 ccm}}{1000}$ wird kleiner, entsprechend der kleinern Molzahl, und beide Einflüsse kompensieren sich weitgehend; man erhält z. B. statt $\lambda = 25{\cdot}1$ für Benzoesäure in Wasser $\lambda = 17{\cdot}2$, was die ganze Gestalt der Erscheinung nicht erheblich ändert.

Bisher sind nur die Folgerungen gezogen worden, die sich für das Verhalten verschiedener Stoffe als Lösungsmittel aus ihrem Verhalten als gelöste Stoffe ziehen lassen. Nun handelt es sich weiter vor allem um die Frage: mit welchen andern Eigenschaften hängt ihre Oberflächenspannung gegen Kohle zusammen?

Um sie befriedigend beantworten zu können, muss man etwas weiter ausholen.

Die van 't Hoffsche Theorie der verdünnten Lösungen behandelt das Lösungsmittel mehr oder minder als blossen Raum, sie fordert, dass bei weiterer Verdünnung keine Volumenveränderung und keine Wärmetönung auftritt. Es existieren nun eine Reihe Eigenschaften (ich nehme als Beispiele wässerige Lösungen), die schon bei nicht allzugeringen Verdünnungen erkennen lassen, dass die genannten Bedingungen nur für Grenzfälle gelten: diese Eigenschaften lassen sich daher nicht mit Hilfe der genannten Theorie leicht überschauen, sondern stören vielmehr häufig die auf Grund der letztern zu erwartenden Erscheinungen in entschiedener Weise. Zur oberflächlichen Kennzeichnung der genannten Eigenschaftsgruppe mag erwähnt werden, dass bei ihr allgemein die dissociierten, (vor allem) anorganischen Stoffe, die stark hydroxylhaltigen Stoffe und die Sulfogruppe in einem Sinne, organische Stoffe (vor allem aromatische), die Nitrogruppe und die Halogene im Gegensinne wirken; bei den anorganischen Salzen ist charakteristisch, dass der Einfluss der Anionen vorwiegend ist, und sich eine Reihenfolge:

$$(J' \rightarrow Br') \rightarrow NO_3' \rightarrow Cl' \rightarrow SO_4'' \rightarrow (CO_3'' \text{ usw.})$$

deutlich erkennen lässt. Als zu dieser Gruppe gehörend nenne ich:

1. Die Oberflächenspannung gegen Luft (bzw. den eigenen Dampf). Anorganische und organische Salze, Zucker usw. erhöhen die Oberflächenspannung des Wassers oder lassen sie praktisch unbeeinflusst; organische Stoffe (auch die schwachdissociierten Säuren) erniedrigen sie; die Zunahme der Spannung in der Reihenfolge: $NO_3' \rightarrow Cl' \rightarrow SO_4''$ ist recht ausgesprochen[1]).

2. Kompressibilität und Oberflächenspannung hat schon van der Waals derart zueinander in Beziehung gebracht, dass sie einander entgegengesetzt proportional sein sollten. Röntgen und Schneider[2]) fanden dies bei Salzlösungen und in weitem Bereich für Schwefelsäure und Wasser bestätigt; es scheint nirgends darauf hingewiesen zu sein, dass, wenn man von den stark associierten Flüssigkeiten absieht, diese Beziehung auch für die Spannungen und Kompressibilitäten der reinen Medien gilt. Versuche, die noch im Gange sind, scheinen jetzt schon endgültig zu zeigen, dass auch für Gemische organischer Flüssigkeiten dieser Zusammenhang zu recht besteht.

3. Die Löslichkeitsbeeinflussung[3]) schwerlöslicher Stoffe (Gase

---

[1]) **Röntgen und Schneider, Wied. Ann. 29, 165** (1886).

[2]) Loc. cit.

[3]) Literaturangabe bei Hoffmann u. Langbeck, Zeitschr. f. physik. Chemie **51, 385** (1905).

u. a.) durch andere gelöste Stoffe ist von Euler[1]) und Geffcken[2]) mit der Änderung der Kompressibilität, die letztere verursachen, in Beziehung gesetzt worden. Auch hier findet sich das additive Verhalten der Ionen, das Überwiegen des Anioneneinflusses, das Ansteigen der löslichkeitserniedrigenden Wirkung in der Reihenfolge $NO_3' \rightarrow Cl' \rightarrow SO_4''$; Skirrow[3]) und neuerdings Christoff[4]) zeigten, dass die Löslichkeitskurve von CO, bzw. CO_2 in Gemischen von organischen Flüssigkeiten der Kurve der Oberflächenspannung (fg) gegenüber sich „antibat“[5]) verhält; wo erstere ansteigt, sinkt letztere und umgekehrt; Kompressibilitäts- und Löslichkeitskurve scheinen sich dagegen, wie noch unvollendete Versuche beweisen, zu decken, was mit Notwendigkeit aus der oben genannten Beziehung zwischen Spannung und Kompressibilität hervorgehen würde. Die Löslichkeitserniedrigung bedingt die Ungültigkeit des Daltonschen Gesetzes in Lösungen in Widerspruch zu den Voraussetzungen van 't Hoffs; im Zusammenhange hiermit dürfte noch eine Reihe anderer Abweichungen von dem erwähnten Gesetz stehen; ich nenne da

4. die abnormen Gefrierpunktserniedrigungen, auf Grund deren ja Jones und seine Mitarbeiter[6]) die Hydratation in wässerigen Lösungen zu berechnen suchen; kennzeichnend ist auch hier wieder, dass anorganische Salze und hydroxylhaltige Stoffe sich als anomal erweisen, organische Stoffe, auch schon die Fett- und Oxysäuren usw. dagegen als normal. Dies führt zu den

5. Abweichungen vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz im allgemeinen; diese treten am ausgeprägtesten bei den starken anorganischen Elektrolyten auf, vor allem bei den Salzen; starke organische Säuren, wie z. B. Pikrinsäure[7]), Trichloressigsäure[8]) u. a. gehorchen dem Gesetz noch recht weitgehend; ich halte es ferner auch für keinen Zufall, dass Biltz[9]) und Smits[10]) für KNO_3 und $CsNO_3$ eine Konstanz der Affinitätsgrösse erhalten konnten; das Nitration und das Cäsiumion sind nach Geffcken[11]) gerade die Ionen, welche die Lös-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **31**, 358 (1899).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **49**, 287 (1904).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **41**, 139 (1902).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **53**, 321 (1905) und **55**, 622 (1906).
[5]) Luther, Z. f. Elektroch. **12**, 97 (1906).
[6]) Siehe u. a. Zeitschr. f. physik. Chem. **49**, 385 (1904).
[7]) Rothmund und Drucker, Zeitschr. f. physik. Chem. **46**, 827 (1903).
[8]) Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 562 (1904).
[9]) Zeitschr. f. physik. Chem. **40**, 185 (1902).
[10]) Zeitschr. f. physik. Chem. **51**, 33 (1905). [11]) Loc. cit.

lichkeit eines Gases in Wasser am wenigsten ändern; das Nitration erniedrigt nach Röntgen und Schneider[1]) die Kompressibilität, erhöht die Oberflächenspannung kaum.

6. Auf den Kristallwassergehalt der Salze, den Jones[2]) mit den Gefrierpunktsanomalien in Beziehung setzt, will ich nicht näher eingehen.

7. Die Änderung des Dichtemaximums des Wassers hat Tammann[3]) in seinen Überlegungen über den Binnendruck mit der Kompressibilitätsänderung desselben verknüpft. In der Tat findet man bei beiden das additive Verhalten der Ionen, das Vorherrschen des Einflusses der Anionen und trotz mancher Umstellung im ganzen die gleiche Reihenfolge derselben. Die neuern Untersuchungen von Cinelli[4]), de Coppet[5]), Nort[6]) u. a. machen es wahrscheinlich, dass organische Stoffe meist das Dichtemaximum nur wenig ändern, Zucker, Glycerin dagegen stark u. a. m.

8. Die Dichte ist unglücklicherweise die Eigenschaft, auf der meistens Binnendrucktheorien aufgebaut wurden (Euler[7]), Traube[8])), die dann durch Gegner einer solchen Anschauung leicht widerlegt werden konnten; und doch hat schon Tammann[9]) zwingend gezeigt, dass die Änderungen des Volumens notwendig sehr verwickelt sein müssen. Zu der Gruppe dieser Eigenschaften gehört die Dichte allerdings durchaus.

9. Auch die innere Reibung muss in diesen Kreis gezogen werden; bei den additiven Ionenwirkungen[10]) findet sich wieder die Reihenfolge $NO_3' \rightarrow Cl' \rightarrow SO_4''$, und zwar in diesem Sinne erhöhend; Anhäufung von OH in einem Stoff (Zucker, Glycerin) bedingt das Gleiche. In diesem Zusammenhang ist die Beziehung zwischen den Temperaturkoeffizienten der Gaslöslichkeit und der innern

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Jones und Bassett, Zeitschr. f. physik. Chem. **52**, 231 (1905).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **11**, 676 (1893); **13**, 174, 543 (1894) und in den folgenden Jahrgängen.

[4]) Nuov. Cim. (4) **3**, 141 (1896).

[5]) Ann. de chim. et de phys. (7) **3**, 268 (1894); ferner Müller, Zeitschr. f. physik. Chem. **43**, 109 (1903).

[6]) Maandbl. v. Natuurw. **20**, 79 (1896); Ref. Beibl. **1898**, 18.

[7]) loc. cit.

[8]) Siehe z. B. Boltzmann-Festschrift S. 430, dort auch weitere Zitate.

[9]) Zeitschr. f. physik. Chem. **21**, 529 (1896).

[10]) Wagner, Zeitschr. f. physik. Chem. **5**, 33 (1890).

Reibung in verschiedenen Medien, auf die Winkler[1]) hingewiesen hat, nicht ohne Bedeutung.

10. Die Dielektrizitätskonstante (damit auch der Brechungskoeffizient[2]), vielleicht die Farbe[3])) dürfte auch dieser Gruppe zuzuzählen sein, mögen hier auch die Beziehungen weniger einfach liegen. Interessant ist es aber, dass nach den Untersuchungen Waldens[4]) die Einführung der Sulfo- (und *OH*-)Gruppe fast durchweg die Dielektrizitätskonstante und damit die Ionisierungsfähigkeit der Medien erhöht, die Phenylgruppe sie erniedrigt. Hesehus[5]) hat auch auf eine Parallelität zwischen Dielektrizitätskonstanten und Oberflächenspannungen hingewiesen.

11. Im engsten Zusammenhang mit dieser Erscheinungsgruppe stehen eine Reihe bei der Quellung auftretender Eigenschaften: ich erinnere nur daran, dass Salze sowohl bei der Erstarrung (Gelbildung) der Gelatine[6]), wie bei ihrer Quellung[7]) sich additiv verhalten, dass in beiden Fällen der Anioneneinfluss vorherrscht; dass bezüglich der Begünstigung sich die Anionen in der Reihenfolge $NO_3' \rightarrow Cl' \rightarrow SO_4''$ anordnen, und zwar benachteiligen NO_3' und Cl' mit reinem Wasser verglichen, die Gelbildung und begünstigen in umgekehrter Reihenfolge die Quellung, während SO_4'' sich gerade entgegengesetzt verhält. Auch stark hydroxylhaltige Stoffe, wie Trauben- und Rohrzucker[8]), wirken der Quellung entgegen. Leick[9]) fand ferner, dass der Elastizitätsmodul von Gelatineplatten durch Nitrate und Chloride erniedrigt, durch Zucker, Glycerin und Sulfate (nicht stark) erhöht wird. Die drei eben genannten Eigenschaften lassen sich ausgezeichnet miteinander verknüpfen; was die Elastizität der Gelatine erhöht, muss bei ihr die Gelbildung fördern, das Aufquellen hindern und umgekehrt, wie es gerade der Fall ist. Bei der grossen Rolle,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **9**, 171 (1892); Berichtigung hierzu **10**, 144 (1892); ferner **55**, 344 (1906).

[2]) Siehe u. a. Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. **21**, 537 (1896).

[3]) Siehe u. a. Moore, Zeitschr. f. physik. Chem. **55**, 541 (1906).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **54**, 129 (1906).

[5]) Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. **31**, 126 (1900); Ref. Beibl **1900**, 279. Man erinnere sich auch der Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstanten und Verdampfungswärmen, Obach, Phil. Mag. **32**, 113 (1891).

[6]) v. Schroeder, Zeitschr. f. physik. Chem. **45**, 75, (1903); Levites, Journ. d russ. phys.-chem. Gesellsch. **34**, 110 (1902); Ref. Chem. Centralbl. **1902**, I, 1305.

[7]) Hofmeister, Arch. f. experim. Path. u. Pharmakol. **28**, 210 (1891).

[8]) Hofmeister, loc. cit. S. 222.

[9]) Drud. Ann. **14**, 139 (1904).

welche die Quellung in der organischen Welt spielt, hält es nicht schwer, ähnliche Salzwirkungen bei vielen biologischen Vorgängen aufzufinden[1]).

12. Zum Schluss sei erwähnt, dass bei der katalytischen Wirkung der Neutralsalze auf die Verseifung des Äthylacetats[2]), auf die Reaktion des *COS* mit Wasser[3]) wieder die Reihenfolge $NO_3' \rightarrow Cl' \rightarrow SO_4''$ auftritt usw. Auch die Zuckerinversion[4]) wird im ausgesprochensten Masse im gleichen Sinne beeinflusst; wieder hat man: $J' \rightarrow Br' \rightarrow NO_3' \rightarrow Cl' \rightarrow SO_4''$, organische Stoffe (auch Säuren) sind indifferent[5]).

Ich hätte auch für die Kationen das Vorherrschen einer charakteristischen Reihenfolge zeigen können; da die Unterschiede hier aber klein sind, und deshalb häufig Umstellungen vorkommen können, wäre die Beschreibung zu unübersichtlich geworden.

Der Zweck dieser Übersicht geht dahin, zu erläutern, dass es auch in „verdünnten" Lösungen (die Beeinflussung der Gelbildung ist bis zu $^1/_{16}$-normal[6]) herunter verfolgt worden, noch bei kleinern Konzentrationen die Beeinflussung des Dichtemaximums[7]) usw.) eine Reihe Eigenschaften gibt, welche die bisherige Lösungstheorie nicht hinreichend berücksichtigt; wenn sie einmal erklärt sind, werden zugleich die Abweichungen vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz nicht mehr als

[1]) So sind bei der Kolloidfällung durch Salze und andere Stoffe unverkennbar ähnliche Einflüsse vorhanden. Schon bei der Fällung von anorganischen Kolloiden, z. B. dem kolloidalen Arsentrisulfid, zeigt sich ein ausgesprochener Unterschied zwischen dem Sulfation und den andern Anionen (bei gleichem Kation), und auch das eigentümliche Verhalten der organischen Kationen lässt Adsorptionswirkungen vermuten [siehe Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. **44**, 129 (1903)]. Noch viel ausgeprägter findet sich die oft erwähnte Reihenfolge der Anionen bei den Untersuchungen Paulis (Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 1 (1902); **3**, 225 (1903); **5**, 27 (1904); **6**, 233 (1905) und Spiros ebenda **4**, 300 (1903)] Statt aber wie Spiro, der bereits die Parallele zur innern Reibung, Kompressibilität und Oberflächenspannung zieht, Verteilungen der Ionen nach dem Henryschen Satz anzunehmen, möchte ich eher Adsorptionswirkungen einführen. Die Konzentrationsfunktion könnte die Entscheidung hierüber geben. Siehe ferner eine Zusammenstellung solcher Wirkungen bei Höber, Pflüg. Arch. **106**, 599 (1905) und E. Mayr, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**, 548 (1906).

[2]) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, 110 (1887).

[3]) Buchböck, Zeitschr. f. physik. Chem. **23**, 123 (1897) und **34**, 229 (1900).

[4]) Löwenthal und Lenssen, Journ. f. prakt. Chem. **85**, 321 u. 401 (1852); Spohr, Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 194 (1888).

[5]) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. **4**, 226 (1889).

[6]) v. Schroeder, loc. cit.

[7]) 0·01-normal für *KCl* (de Coppet, Compt. rend. **128**, 1559. 1899).

etwas Unerwartetes erscheinen, sondern sich als etwas Notwendiges ergeben. Worauf diese Zusammenhänge am zweckmässigsten zurückgeführt werden, ob auf Hydrat- oder Komplexbildung, ob auf eine Zustandsgleichung der Flüssigkeiten, welche die Änderung durch den Zutritt eines zweiten Stoffes berücksichtigt, lasse ich dahingestellt[1]).

Zu dieser grossen Gruppe von Eigenschaften gehört nun auch die Oberflächenspannung (sf) gegen Kohle, wie sie sich aus dem Verhalten verschiedener Stoffe in wässeriger Lösung gegen Kohle ergäbe. Ich wiederhole noch einmal, dass Stoffe, die zur Dissociation neigen, in denen OH-Gruppen angehäuft sind, die die Sulfogruppe enthalten, eine grosse (sf) haben, organische Stoffe, vor allem Benzolabkömmlinge, eine kleine; wenn man den Beobachtungen etwas Gewalt antut, könnte man sogar in dem Ansteigen der Adsorptionswerte in der Reihenfolge Benzoesäure → o-Chlorbenzoesäure → m-Nitrobenzoesäure und dem Sinken bei der Benzolsulfosäure die Folge $NO_3 \rightarrow Cl \rightarrow SO_4$ wiedersehen; dass das Verhalten der drei gechlorten Essigsäuren ihrem Verhalten bezüglich der Kompressibilität[2]) entspricht, wurde schon Seite 24 erwähnt.

Warum die Oberflächenspannung (sf) mit der Kompressibilität usw. in Beziehung steht, möchte ich vorerst nicht erörtern, obwohl es nicht schwer halten würde, sich jetzt schon ein qualitatives Bild dieses Zusammenhangs zu machen. Aber die Beantwortung der Frage nach der Abhängigkeit der oben aneinander gereihten Eigenschaften wird auch diese Frage erledigen.

Nur darauf möchte ich hier noch hinweisen; aus der Tatsache, dass gerade die kompressiblen Stoffe an die Oberfläche gehen, lässt sich schliessen, dass diese sich tatsächlich so verhält, als wenn sie unter höherm Drucke stände (siehe Seite 49); die Betrachtungsweise von Lagergren[3]) und Parks[4]) hat also eine gewisse Berechtigung. Wenn Ostwald[5]) dagegen einwirft, der Dampfdruck des adsorbierten Wassers müsste dann als unter Druck stehend grösser sein, während tatsächlich das Umgekehrte der Fall ist, so mag man bedenken, dass die Eigenschaften adsorbierten Wassers andere sind, als die von Wasser in Masse; es könnte wohl sein, dass die Dichte, Entropie usw. sich so änderten, als würde der Druck erhöht, ohne dass deshalb der Dampfdruck, mit dem des flüssigen Wassers verglichen, grösser zu sein braucht.

---

[1]) Siehe in diesem Zusammenhange Fredenhagen, Drud. Ann. **17**, 332 (1905); Walden, Zeitschr. f. physik. Chem. **55**, 683 (1906); dann auch Brühl, Zeitschr. f. physik. Chem. **30**, 1 (1899).

[2]) Drucker, Zeitschr. f. physik. Chem. **52**, 641 (1905).

[3]) Loc. cit. [4]) Loc. cit. [5]) Loc. cit.

Schliesslich könnte man versuchen, auf Grund der oben an Fig. 11 angestellten Betrachtungen einiges über die Adsorption aus Gemischen zweier gelöster Stoffe vorauszusagen. Man kann ja den Stoff mit der kleinern (sf) als den adsorbierbaren, den andern als den vor allem die Eigenschaften des Lösungsmittels verändernden ansehen. Erhöht der zweite Stoff die Spannung (sf) oder lässt sie ungeändert, wie es die meisten Neutralsalze in Wasser tun, so ist die oben angewandte Betrachtungsweise ohne Einschränkung berechtigt, und wir können schliessen, dass der erste Stoff stärker oder ebenso stark adsorbiert wird, wie im reinen Lösungsmittel. Im Einklange hiermit stehen die Versuche auf Seite 43, nach denen Benzoesäure in einer 10%igen Glaubersalzlösung ebenso stark adsorbiert wird, wie in reinem Wasser. Dass die erhöhte Adsorption von Farbstoffen in Salzlösungen[1]) auch zum Teil unter diesen Gesichtspunkt fällt, halte ich für zweifellos, wenn auch hier noch eine Reihe spezifischer Einflüsse vorhanden zu sein scheint.

Erniedrigen beide Stoffe die Spannung, so würde man nur, wenn der Unterschied zwischen den beiden (sf) genügend gross ist, annehmen dürfen, dass der Stoff mit der kleinern (sf) schwächer adsorbiert wird wie im reinen Lösungsmittel: letzteres ist durch den andern gelösten Stoff gewissermassen in ein Medium von kleinerer Spannung verwandelt worden. Da noch keine Versuche in dieser Richtung vorliegen, sei auf näheres verzichtet.

b. Abhängigkeit vom adsorbierenden Stoff.

Die Variation der Art des adsorbierenden Stoffes war bisher noch nicht gross genug, um irgendwie bindende Schlüsse zu erlauben. Ich glaube aber doch, wenn ich meine Ergebnisse mit denen von Appleyard und Walker[2]) u. a. vergleiche, mit Einschränkung behaupten zu dürfen, dass die Adsorption weitgehend von der Natur des adsorbierenden Stoffes unabhängig ist.

Hierfür sprechen:

1. Die Reihenfolge, in der die Säuren von Seide (Appleyard und Walker[2])) adsorbiert werden, deckt sich fast völlig mit der bei der Kohle beobachteten Folge: aromatische werden stärker adsorbiert, die Sulfogruppe wirkt diesem Einfluss entgegen.

2. Ich habe die Versuche der ebengenannten Forscher mit Seide

---

[1]) Siehe u. a. auch Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2963 (1905).

[2]) Loc. cit.

in wässeriger und alkoholischer Pikrinsäurelösung auf meine Formel (4) umgerechnet und folgende Tabellen erhalten.

Tabelle 63.

Pikrinsäure in Wasser bei 60°. $\alpha = 1{\cdot}107$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}653$.

$\frac{a}{v}$	λ (beob.)	λ (berechn.)
0·00190	63·8	63·2
0·00377	40·0	40·6
0·00881	23·3	23·3

Tabelle 64.

Pikrinsäure in Alkohol bei 60°. $\alpha = 0{\cdot}670$ $\frac{1}{n} = 0{\cdot}637$.

0·00528	19·1	18·5
0·01392	9·53	10·0
0·03062	6·17	6·12

Inter- bzw. extrapoliert man für eine 0·01 molare Lösung, so ergibt sich:

$$\left(\frac{\lambda_{\text{Wasser}}}{\lambda_{\text{Alkohol}}}\right)_{\text{Seide}} = 1{\cdot}742.$$

Berechnet man das gleiche Verhältnis aus den Tabellen 51 und 52 für Kohle bei 50·2° (der Temperaturunterschied von 10° macht bei der Kleinheit des thermischen Einflusses wenig aus), so ergibt sich:

$$\left(\frac{\lambda_{\text{Wasser}}}{\lambda_{\text{Alkohol}}}\right)_{\text{Kohle}} = 1{\cdot}750.$$

Ist ein Fall natürlich noch nicht beweisend, so bleibt doch auffallend, dass hier sogar die Reihenfolge bei der Adsorption quantitativ die gleiche ist. Auch der Umstand, dass die genannten Forscher keine Adsorption der Pikrinsäure in Benzol gefunden haben, wird erklärlich: Aus den Tabellen 36 und 40 würde folgen (wieder dieselbe quantitative Folge angenommen), dass die Pikrinsäure in Benzol etwa halb so stark adsorbiert wird wie in Alkohol; für eine ursprünglich 0·03 normale Lösung ergäbe sich $\lambda = 3$ und für 100 ccm und 1 g Seide eine Konzentrationsänderung von etwa 3%. War die anfängliche Konzentration noch grösser, so sinkt die Änderung bald in das Gebiet der analytischen Fehler.

3. Qualitativ spricht für den genannten Satz noch der Umstand, dass bei der Verdrängung einer Flüssigkeit von einer Oberfläche durch eine zweite die Reihenfolge praktisch von der Natur der Oberfläche un-

abhängig ist[1]). Bei Mangel genauerer Versuche möchte ich hier nicht näher darauf eingehen.

Am Schlusse dieses stöchiometrischen Teiles verdient noch eine Tatsache der Erwähnung: der Wert von $\frac{1}{n}$ schwankt innerhalb kleiner Grenzen und ist ziemlich weitgehend vom Lösungsmittel, vom gelösten Stoff und der adsorbierenden Oberfläche unabhängig. Ich habe in der folgenden Tabelle meine Ergebnisse zusammen mit denen einer Reihe anderer Forscher zusammengestellt; diese benutzten zur Darstellung ihrer Befunde Formel (1) (S. 10); ich erinnere daran, dass man den Exponenten $\frac{1}{n}$ meiner Gleichung (4) (S. 15) aus dem Exponenten $\frac{1}{p}$ der Formel (1) gemäss der Gleichung $\frac{1}{n} = 1 - \frac{1}{p}$ (siehe S. 16) erhält. Wenn in der Tabelle nicht ausdrücklich Temperaturen angegeben sind, so sind mittlere Temperaturen von $0-60^0$ gemeint. In diesem Bereich sind die thermischen Einflüsse ja sehr klein.

Tabelle 65.

Adsorbierender Stoff	Lösungsmittel	Gelöster Stoff	$\frac{1}{n}$	Autor
Blutkohle	Wasser	Ameisensäure	0·549	*Freundlich*
„	„	Essigsäure	0·526	„
„	„	Propionsäure	0·606	„
„	„	Buttersäure	0·699	„
„	„	Monochloressigsäure	0·637	„
„	„	Dichloressigsäure	0·553	„
„	„	Trichloressigsäure	0·7 (?)	
„	„	Bernsteinsäure	0·757	„
„	„	Citronensäure	0·83	„
„	„	Benzoesäure	0·662	„
„	„	*m*-Nitrobenzoesäure	0·511	„
„	„	Mellithsäure	0·630	„
„	„	Mandelsäure	0·86	„
„	„	Pikrinsäure	0·760	„
„	„	Benzolsulfosäure	0·777	„
„	„	Sulfanilsäure	0·743	„
„	„	Chlor	0·703	„
„	„	Brom	0·709	„
„	Alkohol (99%)	Pikrinsäure	0·770	„
„	Benzol	Essigsäure	0·581	„

[1]) Ausgesprochene Ausnahmen bilden eigentlich nur Stoffe, die quellbar sind (siehe z. B. Müller-Erzbach, Wien. Akadem. Berichte **111**, IIa, 684. 1902), bei denen also das Wasser eine besondere Rolle spielt; man beachte auch Anmerkg. [7]), S. 92

Adsorbierender Stoff	Lösungsmittel	Gelöster Stoff	$\frac{1}{n}$	Autor
Blutkohle	Benzol	Benzoesäure	0·584	*Freundlich*
„	„	Pikrinsäure	0·698	„
„	Äther	Benzoesäure	0·545	„
„	„	Brom	0·737	„
„	konz. Schwefelsäure	Brom	0·649	„
Tierkohle	Wasser	Essigsäure	0·485	„
„	„	„	0·5	*Schmidt*[1])
„	„	Bernsteinsäure	0·5	„
Blutkohle	„	Essigsäure	0·5	„
„	„	Bernsteinsäure	0·5	„
Tierkohle	Alkohol	Jod	0·75	„
Blutkohle	„	„	0·75	„
„	Benzol	„	0·75	„
Seide	Wasser	Pikrinsäure	0·653	*Appleyard* und *Walker*[2])
„	Alkohol	„	0·637	„
Mercerisierte Baumwolle	Wasser	Methylenblau	0·671[3])	*v. Georgievics* und *Löwy*
Mercerisierte Zellulose	„	„	0·691[3])	„
Seide	Wasser + Schwefelsäure (100°)	Indigkarmin[4])	0·5	*v. Georgevics*[5])

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.

[3]) Neu berechnet.

[4]) Ich möchte nicht verfehlen, hier darauf hinzuweisen, dass unter den Versuchen von v. Georgievics eine gute Bestätigung der Formel:

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x}$$

sich findet, wie es folgende Tabelle zeigt; hier war $v = 400$, $t = 100°$ und das Lösungsmittel verdünnte Schwefelsäure.

m (Seide)	(Indigkarmin)	c	λ
1	0·0515	0·03084	200
2	0·0515	0·02200	170
3	0·0515	0·01482	170
4	0·0515	0·01064	160

wenn man bedenkt, dass die Konzentrationen kolorimetrisch bestimmt wurden, dass die Versuche bei 100° vor sich gingen, und dass die Schwefelsäure Störungen verursacht, so ist die Übereinstimmung wohl befriedigend.

[5]) v. Georgievics hat in Lösungen von Schwefelsäure, Kochsalz und andern Elektrolyten bei 100° Adsorptionen auf Wolle, Baumwolle und Seide untersucht und den Exponenten $\frac{1}{n} = 0·5$ bei den Farbstoffen Cyanin *B*, Benzopurpurin, Benzazurin,

Die Übereinstimmung wird noch besser, wenn man sich erinnert, dass eine gewisse Willkür in dem zur Berechnung benutzten Konzentrationsbereich liegt, und wenn man ferner sich die allzugrossen Werte für Citronensäure und Mandelsäure, deren Grösse sich ungezwungen als durch Fehler bedingt später wird erklären lassen (siehe Seite 87), verkleinert denkt[1]).

Die physikalische Bedeutung dieser Beziehung ist offenbar die folgende: der normale Sinn der Beeinflussung aller jener auf den Seite 63 bis 67 zusammengestellten Eigenschaften liegt in einer Richtung, besteht also bei der Oberflächenspannung (sf) in einer Erniedrigung der (sf) des reinen Lösungsmittels. Die Art dieser Beeinflussung ist für geringe Stoffmengen praktisch unabhängig von der Natur der aufeinander einwirkenden Stoffe und der Art der Oberflächen. Molekulartheoretisch gesprochen: das a in der van der Waalsschen Zustandsgleichung, bzw. eine entsprechende Grösse erfährt bei der Auflösung kleiner Mengen eines zweiten Stoffes Veränderungen, die von der Natur des letztern weitgehend unabhängig sind.

III. Einfluss der Temperatur.

Der einzige Stoff, dessen Temperaturabhängigkeit bezüglich der Adsorption in einem weitern Bereich untersucht wurde, war die Essigsäure in wässeriger Lösung. Ob sie ein ganz typischer Stoff ist, erscheint mir etwas fraglich zu sein, da die thermische Änderung der Adsorption grösser ist, als wie bei einigen andern untersuchten Stoffen. In der folgenden Tabelle sind die Werte für $\frac{1}{n}$ bei verschiedener Temperatur angegeben.

Tabelle 66.

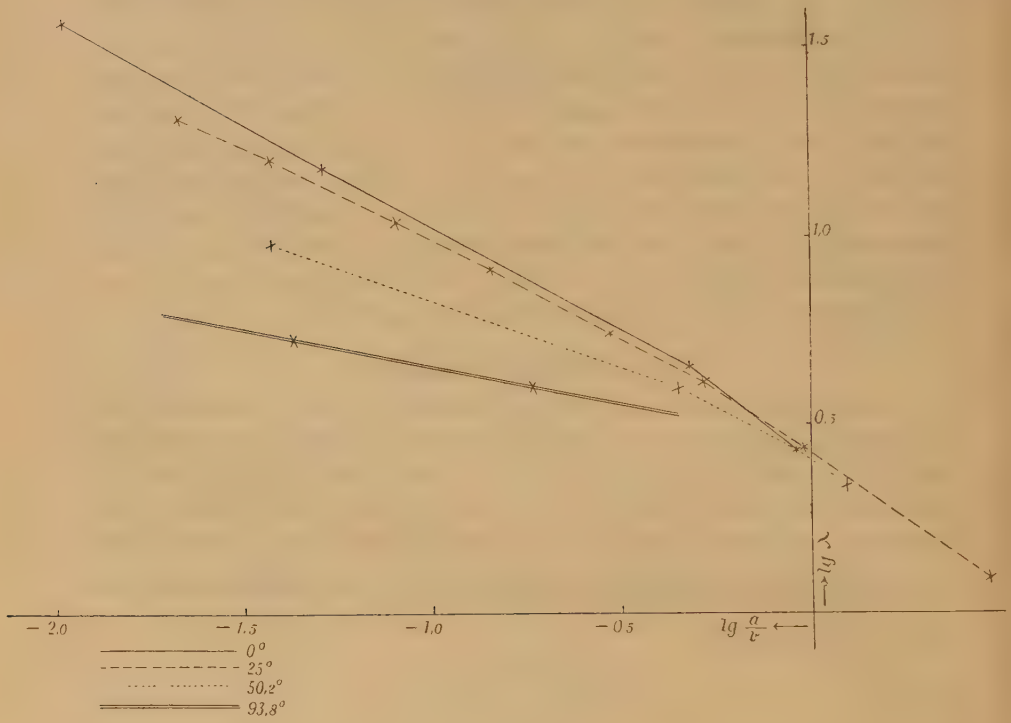
Essigsäure in Wasser.

t	$\frac{1}{n}$
0 °	0·550
25 °	0·526
50·2°	0·394
93·8°	0·185

Geramin G, Mikadogelb u. a. gefunden, während der Wert von $\frac{1}{n}$ bis auf 0·1 sank bei Pikrinsäure, Nachtblau u. a. (siehe Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie 2. 1903).

[1]) Auf Grund dieser weitgehenden Unabhängigkeit des $\frac{1}{n}$ wurde in Fällen, in denen nur ein Punkt der $\lg \lambda - \lg \frac{a}{v}$-Kurve bestimmt worden war, durch Benutzen eines Mittelwerts von ca. 0·66 auf andere Werte extrapoliert.

dagegen ändert sich $\frac{1}{n}$ für eine wässerige Pikrinsäurelösung von 25 auf 50·2° nur von 0·76 auf 0·744, für eine alkoholische Pikrinsäurelösung von 0·77 auf 0·824; bei 60° fanden Appleyard und Walker für die gleiche Lösung mit Seide als adsorbierendem Stoff 0·653, bzw. 0·637; v. Georgievics bestimmte bei 100° für Indigkarmin in verdünnter Schwefelsäurelösung und für eine Reihe



Ffg. 12.

anderer Farbstoffe mit Seide, bzw. Wolle oder Baumwolle als adsorbierenden Stoffen $\frac{1}{n} = 0{\cdot}5$: kurz alles spricht dafür, dass bei andern Stoffen die Abnahme des $\frac{1}{n}$ mit der Temperatur geringer ist als wie bei der Essigsäure in wässeriger Lösung. Ein bündiger Schluss wird aber erst bei grösserm Versuchsmaterial möglich sein. Der Vollständigkeit halber sei bemerkt, dass bei der Bernsteinsäure in Wasser sich $\frac{1}{n}$ von 0·723 bei 0° bis auf 0·757 bei 25° änderte; es darf aber auf dies geringe Ansteigen hier wie bei der Pikrinsäure in alkoholischer

Lösung kein besonderes Gewicht gelegt werden, denn bei der schwach konkaven Neigung der $\lg \lambda$ - $\lg \frac{a}{v}$ - Kurven zur $\lg \frac{a}{v}$-Achse ändern sich die Werte für $\frac{1}{n}$ ein wenig, wenn man grössere Werte von $\frac{a}{v}$ zur Berechnung heranzieht.

Was die Abhängigkeit der λ-Werte von der Temperatur betrifft, so zeigt schon Fig. 12 deutlich, dass die Werte von $\lg \lambda$ bei gegebenem

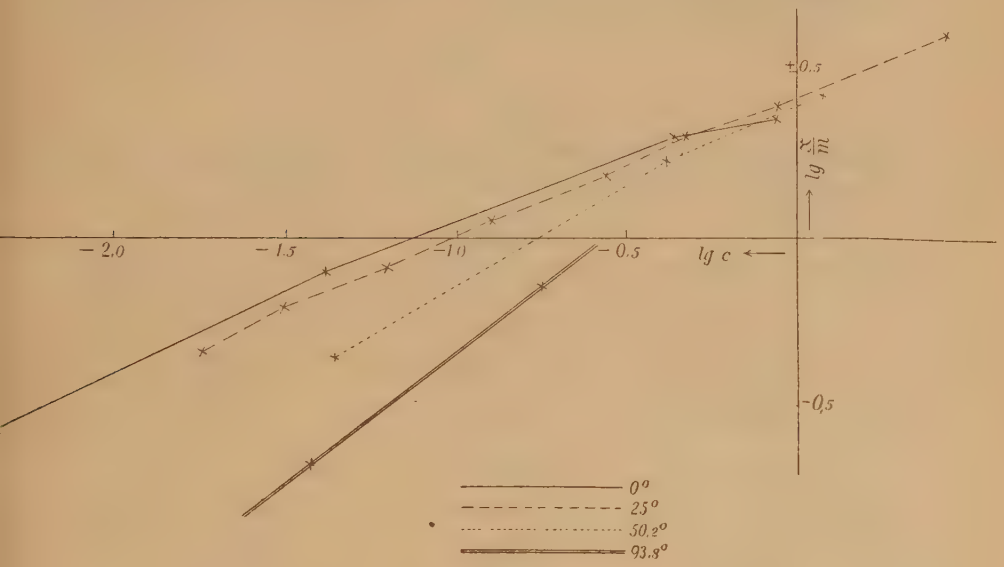


Fig. 13.

$\frac{a}{v}$ in einer geradlinigen Abhängigkeit von t stehen. Tatsächlich lässt sich auf Grund der Gleichung:

$$\lg \lambda_t = \lg \lambda_0 - kt$$

die Werte von λ gut berechnen, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 67.

$\frac{a}{v} = 0{\cdot}1 \quad k = 0{\cdot}0043.$

t	λ_t (beob.)	λ_t (ber.)
0 °	11·7	11·7
50·2°	7·12	7·19
93·8°	4·61	4·55[1])

[1]) Wie man aus der Fig. 12 ersieht, fällt die Kurve für 25° nicht genau zwischen der für 0° und 50·2°, und sie ist deshalb nicht zur Berechnung hinzugezogen worden. Dies scheint auf den ersten Blick unberechtigt; aber es sei erwähnt, dass

Man sieht weiter aus der Fig. 12, wie die Geraden mit sinkendem $\frac{a}{v}$ fächerartig auseinander gehen, d. h. wie das k dem Logarithmus der sinkenden Konzentration proportional wächst. Es genügt eine Gleichung der Form:

$$\lg \lambda_t = \lg \lambda_0 - \gamma \left[\lg \left(\frac{a}{v}\right)\right] t, \tag{9}$$

bzw. allgemein als Funktion von $\frac{a}{v}$:

$$\lg \lambda_t = \lg \left[\alpha_0 \left(\frac{a}{v}\right)^{\frac{1}{n_0}}\right] - \gamma \left[\lg \left(\frac{a}{v}\right)\right] t;$$

mit Hilfe dieser Gleichung wurden mit dem jeweiligen λ_0 und mit $\gamma = -0{\cdot}004317$ die beiden folgenden Tabellen berechnet.

Tabelle 68.

$\frac{a}{v} = 0{\cdot}3162.$

t	λ_t (beob.)	λ_t (ber.)
0°	5·79	5·79
50·2°	4·51	4·51
93·8°	3·65	3·64

Tabelle 69.

$\frac{a}{v} = 0{\cdot}03162.$

0°	21·9	21·9
50·2°	11·4	10·4
93·8°	5·39	5·72

Fragt man nun, was bedeutet diese Änderung des λ mit der Temperatur für eine Änderung des $\frac{x}{m}$ mit derselben, so lautet die Ant-

---

die Versuche bei 25° mit der frisch eingetroffenen Kohlensendung mehr wie ein Jahr vor den andern angestellt wurden, während diese schnell aufeinander mit dem Rest derselben Kohlensendung durchgeführt wurden. Die Kohle hatte im Laufe der Zeit durch Adsorption von Wasser usw. etwas an (zum Teil auch nur „scheinbarer", siehe S. 46) Adsorptionsfähigkeit eingebüsst; dies ging u. a. daraus hervor, dass ein bei 25° angestellter Kontrollversuch mit Essigsäurelösung, der zur Zeit der bei 0° angestellten Versuche durchgeführt wurde, einen λ-Wert von 21·2 bei $\frac{a}{v} = 0{\cdot}023\,21$ ergab, während Extrapolation aus Fig. 4 zum Wert 23·8 führte. Eine solche Änderung von 5—10% bedeutet bei den grossen Unterschieden der Stoffe untereinander nicht viel, würde aber wohl genügen, um hier die Versuche bei 25° mit den bei andern Temperaturen angestellten in Übereinstimmung zu bringen.

wort einfach: was für λ gilt, gilt ohne nennenswerte Abweichung für $\frac{x}{m}$. Man erinnere sich, dass:

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = -\frac{v}{m} \ln \frac{a-x}{a}$$

war; entwickelt man den Ausdruck $\ln\left(1-\frac{x}{a}\right)$ in eine Reihe und vernachlässigt die höhern Glieder, was bei der geringen Adsorption der Essigsäure zu keinem sehr grossen Fehler führt, so ergibt sich:

$$\lambda = \frac{x}{m} \cdot \frac{v}{a}.$$

Da man immer λ-Werte bei bestimmten $\frac{a}{v}$ und verschiedener Temperatur vergleicht, so braucht man bloss λ mit dem konstanten $\frac{a}{v}$ zu multiplizieren, um zum entsprechenden $\frac{x}{m}$ zu gelangen. Vergleicht man die $\frac{x}{m}$-Werte für ein $c = \frac{a-x}{v}$, das dem $\frac{a}{v}$ gleich ist, das für die Vergleichung der λ-Werte benutzt wurde, so tritt eine geringe Verschiebung ein: denn der $\frac{x}{m}$-Wert, der dem λ-Wert entspricht, gehört einem $\left(\text{um } \frac{x}{v}\right)$ kleinern Wert von c an. Es macht dies aber selbst bei grösserm x wenig aus, da das γ der Gleichung (9) sehr klein ist.

Die Temperaturabhängigkeit, die man so für konstantes $\frac{a}{v}$ erhält, entspricht angenähert der, die Ostwald[1]) durch Betrachtung der „Isopneume“ erreichen will. Untersucht man „Isosteren“, d. h. vergleicht man die Konzentration c bei konstantem $\frac{x}{m}$ und verschiedenen Temperaturen, bzw., was sich jetzt mehr unterscheidet, die $\frac{a}{v}$-Werte bei konstantem λ, so findet man folgendes: $\frac{a}{v}$ ist eine geradlinige Funktion von t für ein gegebenes λ, und der Koeffizient ζ der Gleichung:

$$\left(\frac{a}{v}\right)_t = \left(\frac{a}{v}\right)_0 - \zeta t$$

ist linear von λ abhängig: allgemein kann man also schreiben:

$$\left(\frac{a}{v}\right)_t = \left(\frac{a}{v}\right)_0 - (\varrho - \varrho' . \lambda) t \qquad (10)$$

[1]) Lehrb. d. allgem. Chemie II [3], 2. Aufl., S. 226.

oder alles in λ ausgedrückt:

$$\left(\frac{a}{v}\right)_t = \left(\frac{\alpha_0}{\lambda_0}\right)^{v_0} - (\varrho - \varrho' . \lambda)t.$$

Wie weit die Gleichung stimmt, lehrt folgende Tabelle:

Tabelle 70.

$\lambda = 6{\cdot}31$ $\quad \varrho = 0{\cdot}00728$ $\quad \varrho' = 0{\cdot}000725.$

t	$\left(\frac{a}{v}\right)_t$ (beob.)	$\left(\frac{a}{v}\right)_t$ (ber.)
0°	0·2729	0·2729
50·2°	0·0735	0·0731
93·8°	0·0187	0·0189

Die Isosteren, d. h. die Kurven der c für verschiedenes t bei konstantem $\frac{x}{m}$ sind auch Gerade, die aber mit steigender Temperatur ansteigen.

Leider gestatten die bisherigen Überlegungen es noch nicht, aus dem Verhalten der λ. bzw. $\frac{a}{v}$-Werte direkt auf das σ zu schliessen. Gleichung (8) enthält ja stets σ_0, die Oberflächenspannung gegen das reine Lösungsmittel, von deren Temperaturabhängigkeit nichts bekannt ist. Trotzdem scheint mir folgender Schluss nicht unberechtigt: Da so viele sicher eng mit σ zusammenhängende Grössen, $\lg \lambda$ bei konstantem $\frac{a}{v}$, $\frac{a}{v}$ bei konstantem λ, eine geradlinige Abhängigkeit von der Temperatur zeigen, wird man σ, d. h. die Oberflächenspannung (sf) für eine beliebige Konzentration als lineare Funktion der Temperatur ansehen dürfen. Voraussichtlich wird dies auch allgemein gelten, d. h. auch für ein σ bei unendlich kleiner Konzentration des gelösten Stoffes, also für σ_0.

IV. Ähnlichkeit der verschiedenen Oberflächenerscheinungen untereinander.

Es ist mehrfach im Laufe der vorangehenden Überlegungen von dem Grundsatz Gebrauch gemacht worden, dass die verschiedenen Oberflächenerscheinungen einander recht ähnlich sind, so dass man nicht allzu spezielle Resultate, die man bei der einen gewonnen hat, auf die andere übertragen kann.

Für die Berechtigung dieser Anschauung seien einige Belege angeführt:

1. Die Adsorption von Gasen an festen Oberflächen führt man

zweckmässig auf die Änderung der Oberflächenspannung „fest-gasförmig“ zurück, wie man in Lösung die Oberflächenspannung „fest-flüssig“ anwendet. Für die Adsorptionen gilt nun genau dieselbe Gleichung der Form:

$$\frac{x}{m} = \alpha c^{\frac{1}{p}},$$

wie Ostwald neuerdings auf Grund der Versuche von Chappuis[1]), Joulin[2]) und Kayser[3]) gezeigt hat[4]). Der Wert $\frac{1}{p}$, der nach der auf S. 16 angeführten Gleichung gleich $1 - \frac{1}{n}$ sein sollte, also bei mittlern Temperaturen zwischen 0·3 und 0·5 liegen müsste (bei höhern Temperaturen sinkt $\frac{1}{n}$ bis 0·2 entspechend steigt $\frac{1}{p}$ bis 0·8), da $\frac{1}{n}$ zwischen 0·7 und 0·5 liegt, ergab folgende Werte:

Tabelle 71.

Adsorbierender Stoff	Adsorbiertes Gas	$\frac{1}{p}$	Bemerkungen
Holzkohle: (Pfaffenhutholz)	CO_2	0·65	$t = 0°$, (Chappuis); $\lg \frac{x}{m}$ - $\lg c$-Kurve sehr konkav
„ (Rhamnus frangula)	„	0·50	$t = 0°$ (Joulin)
„ (Buxbaumholz)	„	0·57	$t = 12°$ (Kayser) $\lg \frac{x}{m}$ - $\lg c$-Kurve ziemlich konkav.
„ („)	„	0·69	$t = 19°$ (Kayser) $\lg \frac{x}{m}$ - $\lg c$-Kurve sehr konkuv.
„ (Rhamnus frangula)	„	0·75	t = 100° (Joulin)
„ (Buxbaumholz)	SO_2	0·65	$t = 19°$ (Kayser)
„ (Rhamnus frangula)	NH_3	0·60	$t = 0°$ (Joulin).

Die Werte für ein $\frac{1}{p}$ liegen allerdings etwas höher wie erwartet; immerhin bedeutet die Übereinstimmung in der Funktion Ähnlichkeit genug. Eine weitere besteht noch darin, dass die Reihenfolge, in der die Gase adsorbiert werden, nur wenig von der Natur des adsorbierenden Stoffes abhängt. Nach den Versuchen von Saussure[5]) ist die

[1]) Wied. Ann. **12**, 161 (1881).
[2]) Ann. Chim. Phys. (5) **22**, 397 (1881).
[3]) Wied. Ann. **12**, 526 (1881).
[4]) Lehrb. d. allgem. Chem. II[2], 2. Aufl., S. 232 fg.
[5]) Gilb. Ann. **47**, 113 (1814).

Folge in 80% der Fälle dieselbe, und die Abweichungen lassen sich bei den übrigen leicht auf sekundäre Einflüsse zurückführen.

2. Ähnlichkeiten in der Stöchiometrie sind zahlreich vorhanden; ich weise darauf hin, dass von Lerch[1]) bei der Untersuchung der Oberflächenspannung von Benzol gegen Wasser gefunden hat, dass Säuren und Basen sie stark erniedrigen, und zwar Pikrinsäure stärker als Essigsäure, diese stärker als Salzsäure, während Neutralsalze praktisch keinen Einfluss ausüben.

Eine Fülle von Beziehungen bietet die eingehende Untersuchung Gouys[2]) über die Oberflächenspannung des Quecksilbers gegen wässerige Lösungen. Muss man auch hier besonders auf der Hut sein vor speziell chemischen und elektrischen Oberflächenwirkungen, so ist trotzdem der Parallelismus in den Erscheinungen deutlich und auffallend genug. Ich erwähne folgende Punkte:

Säuren erniedrigen das Maximum der Oberflächenspannungspotentialkurve, d. h. die normale Oberflächenspannung des Quecksilbers stärker als ihre Salze, und zwar im allgemeinen die organischen stärker als die anorganischen HCl, H_2SO_4 usw.

Bei den Salzen sind die Anionen entscheidend; die Reihenfolge, in der sie erniedrigend wirken, ist vom stärkst wirkenden absteigend $J' \rightarrow Br' \rightarrow NO_3' \rightarrow Cl' \rightarrow SO_4''$. In diesen beiden Punkten ist die Ähnlichkeit mit dem Verhalten der Oberflächenspannung „flüssig-gasförmig", bzw. der Adsorption an Kohle ohne weiteres klar.

Wirkt ein Stoff erniedrigend auf die Oberflächenspannung, so ist die Wirkung der ersten Zusätze am stärksten, während wenn ein Stoff erhöhend wirkt, das Ansteigen nur allmählich eintritt. Kurven, wie sie auf Fig. 2, S. 170 der Gouyschen Abhandlungen sich finden, sind typisch für das auf S. 54 und 55 besprochene Verhalten von σ-C-Kurven; die für KJ und $NaSCN$ angegebenen lassen sich fraglos durch eine Gleichung (8) berechnen.

Auffallend ist weiter, dass in Lösungen von Stoffen, die das σ des Quecksilbers erhöhen (Sulfate, Carbonate, Phosphate), ein zweiter erniedrigend wirkender Stoff stärker erniedrigt, als in Lösungen eines zweiten auch erniedrigend wirkenden. Hier hat man ein Verhalten, wie es an Fig. 11 und auf S. 69 entwickelt worden ist.

3. Bei allen Oberflächenerscheinungen ist der Temperatureinfluss gering; es gilt dies für die Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten

---

[1]) Drud. Ann. **9**, 434 (1902).

[2]) Ann. Chim. Phys. (7) **29**, 145 (1903).

gegen Luft, für die Adsorption von Gasen, wie von gelösten Stoffen. Meist ist die thermische Abhängigkeit linear; was man von der σ-t-Kurve von (fg) weiss, wurde für (sf) wahrscheinlich und lässt sich mit etwa dem gleichen Recht aus den vorliegenden Daten über die Adsorption von Gasen für (sg) schliessen. Pellat[1]) hat gezeigt, dass unter der nicht ganz zulässigen Voraussetzung, die spezifische Wärme der Flüssigkeit in die Oberflächenschicht sei nur wenig von der in der Masse der Flüssigkeit verschieden, die geradlinige Abhängigkeit des σ von t aus thermodynamischen Gründen folgt.

4. Auch die Schnelligkeit der Einstellung des Gleichgewichts scheint allen Oberflächenerscheinungen eigentümlich zu sein, nicht nur für die Adsorption von Gasen und von Lösungen eines einzigen Stoffes ist dies bekannt, auch die Einstellung der statischen Oberflächenspannungen bei wässerigen Lösungen erfolgt verhältnismässig rasch (solange es sich um wirklich, nicht um kolloidal gelöste Stoffe handelt). Bei Gemischen zweier Stoffe tritt aber anscheinend allgemein eine bedeutend trägere Einstellung des Oberflächengleichgewichts ein. So fand Gouy[2]), dass die Oberflächenspannung des Quecksilbers in Lösungen von mehrern Stoffen auffallend nachhinkte; Saussure[3]) beobachtete, dass in Gasgemischen der Endzustand langsam erreicht wurde, und ein gleiches glaube ich nach qualitativen Versuchen für die Adsorption in Lösungen sagen zu können.

V. Nochmals die Gestalt der Adsorptionsgleichung.

Zwei früher angeschnittene Fragen sind noch nicht erörtert worden: einmal, welchen Sinn und welchen Vorteil es hat, alles auf die Gesamtmenge a des gelösten Stoffes, statt auf die Endkonzentration c zu beziehen; dann die Bedeutung und Ursache der Gültigkeit von Gleichung (2), bzw. (3):

$$dx = \lambda \frac{a-x}{v} dm, \qquad \text{bzw.} \qquad \lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x}$$

bei konstantem $\frac{a}{v}$.

Was den ersten Punkt betrifft, so heisst die Anwendung der Gleichung (4):

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = \alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{-\frac{1}{n}}$$

---

[1]) Compt. rend. **118**, 1193 (1894).

[2]) Loc. cit. [3]) Loc. cit.

statt der Gleichung (1):

$$\frac{x}{m} = \beta c^{\frac{1}{p}} = \beta \left(\frac{a-x}{v}\right)^{\frac{1}{p}}$$

mathematisch nichts anderes, als dass man statt der Variablen x, m und $c = \frac{a-x}{v}$, die Variablen a, x, v und m verwendet.

In physikalischer Hinsicht besteht der Unterschied beider Formeln vor allem darin, dass Formel (1) in gewissem Sinn an den Henryschen Verteilungssatz anknüpft, Formel (4) bewusst jeden Zusammenhang mit ihm vermeidet. Da häufig eine gewisse Neigung besteht, die Oberflächenschicht einfach als Medium von besondern Eigenschaften anzusehen und dann den Henryschen Satz anzuwenden, so möchte ich darauf hinweisen, dass jede Annahme einer Verteilung nach einem Henryschen Satz im gewöhnlichen Sinne unzweckmässig ist und dem Wesen der Erscheinung widerspricht. Der Kern des genannten Satzes liegt gerade darin, dass durch den gelösten Stoff die Eigenschaften des Lösungsmittels als ungeändert angesehen werden dürfen, wie man es deutlich aus nachstehender Form der Ableitung ersieht. Sind:

$$\mu_1 = RT \ln \gamma_1 c_1,$$
$$\mu_2 = RT \ln \gamma_2 c_2$$

die chemischen Potentiale des gelösten Stoffes in zwei Lösungsmitteln, so sind $\ln \gamma_1$ und $\ln \gamma_2$ nur von der Natur der letztern abhängig; ist im Gleichgewicht $\mu_1 = \mu_2$, so folgt $\frac{c_1}{c_2} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$, der Henrysche Satz, wenn γ_1 und γ_2 sich nicht ändern.

Die Eigenschaften der Oberflächenschicht sind aber in denkbar höchstem Masse von denen der andern Phase, der Flüssigkeit in Masse, abhängig. Es ändern ja gerade kleine Mengen gelöster Stoffe im allgemeinen die Oberflächenspannungen besonders stark. Die Annahme von bestimmten unveränderlichen Eigenschaften in der Oberflächenschicht und damit die Anwendung des Henryschen Satzes scheint mir noch unzweckmässiger zu sein, als wie es etwa in dem Fall der Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen zwei dicht am kritischen Lösungspunkt stehenden Flüssigkeiten wäre.

Ich möchte aber den Zusammenhang zwischen Oberflächenschicht und Flüssigkeitsvolumen noch enger knüpfen und die erstere nur als Teil der Flüssigkeitsphase auffassen; mit andern Worten: Denkt man sich eine ideale Trennungsfläche zwischen Kohle und Flüssigkeit und die Oberflächenschicht etwas nach beiden Seiten je in Kohle und Flüssigkeit hineinragend, so möchte ich annehmen, dass die Veränderungen in

der Konzentration nur in dem der Flüssigkeit zugekehrten Teile der Oberflächenschicht statt hat.

Eine Reihe Punkte stützen meines Erachtens diese Auffassung:

1. Die Schnelligkeit, mit der sich das Gleichgewicht von beiden Seiten einstellt: es erscheint mir äusserst unwahrscheinlich anzunehmen, dass das Hineindiffundieren in einen festen Stoff, mag man ihn an der Oberfläche als noch so verändert betrachten, mag der Diffusionsweg auch nur Milliontelmillimeter betragen, in der Zeit von Minuten vor sich gehen soll.

2. Die weitgehende Unabhängigkeit der Erscheinungen von der Natur des festen, adsorbierenden Stoffes.

Betrachtet man nun demgemäss die Oberflächenschicht als Teil der Flüssigkeit, und schreibt man der Natur des adsorbierendes Stoffes keinen wesentlichen Einfluss zu, so scheint mir hieraus zu folgen, dass die statische Oberflächenspannung (sf), die hier allein in Betracht kommt, für isotherme Vorgänge eine (praktisch) eindeutige Funktion der Konzentration $\frac{a}{v}$ ist; sie kann also vor allem auch als unabhängig von der Grösse der Oberfläche angesehen werden. Gleichgültig, wieviel Kohle man zu einer Lösung gegebener Konzentration gibt, gleichgültig, wie tief somit die Konzentration in der Flüssigkeit in Masse sinkt: die Oberflächenspannung (sf) ist eindeutig durch $\frac{a}{v}$ bestimmt und bei konstantem $\frac{a}{v}$ konstant.

Es wird dies verständlich, wenn man sich erinnert, dass die Oberflächenspannung die zur Bildung von einer Einheit der Oberfläche aufzuwendende Arbeit ist; die Flüssigkeit muss aber hierzu aus der Lösung in die Oberfläche gebracht werden, die Arbeit hängt also sowohl von der Konzentration in der Lösung, wie von der in der Oberfläche ab. Man bedenke ferner, dass man ja auch die Oberflächenspannung einer wässerigen Lösung von z. B. Amylalkohol gegen die Gasphase (auch bei den Oberflächenspannungen (fg) ist das Gas nur sekundär von Einfluss), auf die Gesamtkonzentration $\frac{a}{v}$ bezieht, unabhängig davon, dass sich ja Amylalkohol an der Grenzfläche verdichtet.

Durch diese Überlegung werden nun die isothermen Versuche mit konstantem $\frac{a}{v}$ und wechselnder Kohlenmenge, die zu der Differentialgleichung:

$$dx = \lambda \frac{a - x}{v} dm$$

führten, erklärlich: es sind einfach Versuche bei konstanter Ober-

flächenspannung. Hier sind die Ausstände, die gegen eine Anwendung des Verteilungssatzes nach Henry oben gemacht wurden, zum Teile hinfällig. Denn wenn das, was die Verteilung bedingt, die Oberflächenspannung, konstant ist, so werden zwar bei einer endlichen Änderung der Oberflächengrösse die Eigenschaften der Oberflächenschicht (für sich betrachtet) nicht konstant bleiben, ebenso wenig wie die Eigenschaften (Konzentration) der Flüssigkeit für sich (erst aus der Wechselwirkung beider ergibt sich die konstante Oberflächenspannung); wohl aber wird man für eine unendlich kleine Veränderung der Grösse der Oberfläche ihre Eigenschaften als konstant ansehen können und die Verteilung nach Henry vor sich gehen lassen dürfen.

Hat man also eine Lösung der Konzentration $\frac{a}{v}$, in der die Kohlenmenge m die Menge x adsorbiert hat, so dass die Konzentration der Lösung $\frac{a-x}{v}$ ist, und fügt man die kleine Kohlenmenge dm (die vorher mit dem reinen Lösungsmittel benetzt gewesen sein mag), hinzu, so wird im Gleichgewicht die Menge dx des gelösten Stoffes von dieser Kohlenmenge adsorbiert werden. Nach dem Henrysche Satz müsste:

$$\frac{dx}{dm} : \frac{a-x}{v} = \lambda = \text{konst.}$$

sein, d. h.

$$dx = \lambda \frac{a-x}{v} dm$$

die tatsächlich gefundene Formel.

Das λ ist also eine Art Henrysche Konstante für konstante Oberflächenspannungen; die λ-$\frac{a}{v}$-Kurven sind demgemäss mittelbar Oberflächenspannungskonzentrationskurven, als welche sie auch aus den Betrachtungen S. 52 bis 54 hervorgehen.

Man gewinnt demgemäss durch Benutzung von a, v, x und m als Variable nicht nur einen bessern Anschluss an die beobachteten Erscheinungen, sondern vermag diese auch als Oberflächenwirkungen aufzufassen und im vollen Umfange zu erklären.

Schliesslich lässt sich noch fragen: welcher Art die Verteilung des gelösten Stoffes an der Oberfläche ist. Ich möchte nicht näher hierauf eingehen, da man sicher mit geänderten Eigenschaften des Stoffes wird rechnen müssen. Nur das eine will mir scheinen, dass die Konzentration des gelösten Stoffes in unmittelbarer Nähe der festen Oberfläche voraussichtlich gegen diese stark ansteigen wird; es wird sich also gewissermassen eine verdichtete Atmosphäre des gelösten Stoffes

bilden, deren Konzentrationsabfall variabel und charakteristisch sein dürfte.

Ich bin mir wohl bewusst, dass die vorangehende Überlegung und manche andere im Verlaufe der Betrachtung auftretende Vernachlässigung zur Kritik Anlass geben; sie waren aber die einfachsten, die ich zur Erklärung der beobachteten Gesetzmässigkeiten finden konnte. Vielleicht regen sie zu weiterm Nachdenken über die asymmetrische Verteilung eines gelösten Stoffes unter dem Einfluss von Oberflächen an. Die Auffassung der Adsorption als einer Oberflächenspannungserscheinung wird aber meiner Überzeugung nach zu Recht bestehen bleiben, mag die Erklärung von Einzelheiten sonst ausfallen, wie sie will.

D. Nachträge und Schlusserörterung.

I. Einige Beobachtungen über Reaktionsbeschleunigung an Kohlenoberflächen und über das Absetzen von Kohlesuspensionen.

a. Reaktionsbeschleunigung durch Kohle.

Schon mehrfach wurde im Laufe der bisherigen Betrachtung das Auftreten von Reaktionen bei Gegenwart von Kohle erwähnt; hier mögen sie zusammengefasst besprochen werden.

Von vornherein lässt sich ein zweifacher Einfluss der Adsorption auf Reaktionsverläufe denken: einmal wird durch Adsorption die Konzentration eines Stoffes an der Oberfläche erhöht, unter Umständen recht stark erhöht; dadurch kann eine etwa sonst langsam verlaufende Reaktion dieses Stoffes sehr beschleunigt werden. Eine andere Möglichkeit ist die, dass an der Oberfläche das Auftreten von Stoffen begünstigt wird, die die Oberflächenspannung erniedrigen[1]).

Die meisten der beobachteten Beschleunigungen scheinen zur ersten Gruppe zu gehören:

1. die beschleunigte Oxydation der Oxysäuren (Citronensäure und Mandelsäure) und der Ameisensäure;
2. die beschleunigte Oxydation des Glycerins[2]);
3. die Hydrolyse des Chlors und Broms (?)[3]);

---

[1]) Siehe u. a. Metcalf, Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 1 (1905).

[2]) Siehe auch Calvert, Compt. rend. **64**, 1246 (1867); Cazeneuve, Compt. rend. **110**, 788 (1890).

[3]) Siehe auch Damoiseau, Compt. rend. **83**, 60 (1876); Melsens, Compt. rend. **76**, 62 (1873) und **83**, 145 (1876).

4. die Begünstigung der Esterbildung in alkoholischen Lösungen einiger Säuren[1]).

Im letzten Falle könnte vielleicht auch der Umstand mitspielen, dass die Bildung der Ester, als stark kompressibler, deshalb stark adsorbierbarer Stoffe, an der Oberfläche begünstigt wird; es handelt sich also vielleicht nicht bloss um die Wirkung der erhöhten Säurekonzentration.

Um was es sich bei der eigentümlichen Reaktion des Phenylthioharnstoffs (siehe S. 30) handelt, konnte bisher nicht festgestellt werden.

Ein Punkt ist noch von Interesse und dürfte für alle an Oberflächen verlaufenden Reaktionen von Bedeutung sein: Da es für das Adsorptionsgleichgewicht typisch ist, dass mit sinkender Endkonzentration die Oberflächenkonzentration nur wenig abnimmt, so folgt daraus, dass die durch die Konzentrationsvermehrung bedingte Beschleunigung mit sinkender Gesamtkonzentration nur wenig abnimmt.

Die Folgen äussern sich in doppelter Hinsicht. Untersucht man die Adsorption, so beobachtet man, dass der durch die Oberflächenreaktion bedingte Fehler in der Gleichgewichtskonzentration bei grossen Konzentrationen ungefähr den gleichen mässig hohen Wert hat; bei kleinen Konzentrationen nimmt er aber ungeheure Werte an, d. h. die Endkonzentration wird viel zu klein, die λ-Werte entsprechend viel zu gross. Folgende Rechnung macht dies deutlich: In Tabelle 29 nimmt die Endkonzentration der Chlorlösung in 18 Stunden um ca. 5 Millimole, d. h. um ca. 41 % ab; der λ-Wert ändert sich demgemäss von ca. 310 auf 510. Hätte man statt einer 0·0289-mol. Lösung (siehe Tabelle 29) eine halb so konzentrierte, also 0·0145-mol. unter den gleichen Bedingungen verwendet, so ergäbe sich aus den Werten von α und $\frac{1}{n}$ in in Tabelle 30 ein λ gleich 458, entsprechend eine Gleichgewichtskonzentration von 0·0044. Nun ist aber die Reaktionsgeschwindigkeit an der Oberfläche nur wenig kleiner als im ersten Fall: dort finden sich an der Oberfläche von 1 g Kohle etwa 6 Millimole Chlor, jetzt etwa 4; die Geschwindigkeit ist also (wenn man sie der Konzentration an der Oberfläche proportional setzt), nur um ein Drittel gesunken. Es verschwinden in 18 Stunden etwa 3·3 (statt 5) Millimole Chlor, d. h. die Endkonzentration ändert sich jetzt um ca. 75 %. Sie wird also 0·0011 statt 0·0044, und λ steigt von 458 auf 990.

Dies tritt natürlich nur dann sauber auf, wenn die Reaktionspro-

[1]) Platinschwarz wirkt ähnlich bei der Bildung von Äthylbutyrat [Neilson, Amer. Journ. of Physiol. **10**, 191 (1904)].

dukte selbst wenig adsorbiert werden, wie das hier bei den Ionen Cl' und H' ausgeprägt der Fall ist.

Das starke Ansteigen der λ-Werte bei sinkendem $\frac{a}{v}$ war beim Chlor besonders deutlich; aber auch sonst überall, wo Reaktionen an der Oberfläche auftraten. Das Ansteigen bei der Ameisensäure in Fig. 4, der grosse Wert für $\frac{1}{n}$ bei der Citronensäure und Mandelsäure (siehe Tabelle 65), bei der Oxalsäure (Schmidt[1]) gibt $\frac{1}{n} = 0{\cdot}9$) erklären sich so ohne weiteres.

Beobachtet man nicht Adsorptionen, sondern Reaktionsgeschwindigkeiten unter dem Einfluss einer Oberfläche, also etwa eines kolloidalen Katalysators, so äussert sich diese eben genannte Wirkung darin, dass die durch die gleiche Oberfläche (gleiche Katalysatormenge) verursachte Beschleunigung bei kleinen Konzentrationen gross ist, fast geradlinig ansteigt, um schliesslich bei grössern Konzentrationen nahezu konstant zu werden, ähnlich wie dies die Kurven in Fig. 1 darstellen; denn diese zeigen den Gang des $\frac{x}{m}$ mit dem c und proportional dem $\frac{x}{m}$ dürfte im einfachsten Falle die Reaktionsgeschwindigkeit sein. Gerade dies ist nun die typische Abhängigkeit, wie sie Bredig und seine Mitarbeiter[2]) für die Katalyse des H_2O_2 durch Platin, Senter[3]) für die gleiche Katalyse mit Hämase, ferner für eine Reihe anderer Enzymwirkungen [siehe als Beispiel Barendrecht[4])] beobachtet wurde. Ja, es folgt sogar mit Notwendigkeit, dass z. B. die Konstanten, welche bei kleinen Konzentrationen annähernd erster Ordnung sind, im Verlaufe eines Versuches andauernd steigen; denn mit sinkender Konzentration des reagierenden Stoffes steigt relativ seine Konzentration an der Oberfläche und damit die Geschwindigkeit. Natürlich gilt dies alles nur, wenn die Reaktionsprodukte die Adsorption wenig oder garnicht stören.

Es liegt nun sehr nahe anzunehmen — schon V. Henry[5]) hat dies für überaus wahrscheinlich gehalten —, dass es sich hier um Reaktionsbeschleunigungen handelt, die durch Adsorption bedingt sind. Der Einwurf, dazu sei die Geschwindigkeit zu gross, hält nicht Stich; denn nach meinen Erfahrungen stellt sich das Adsorptionsgleichgewicht bei der Kohle schon in Minuten ein; wieviel rascher könnte es sich

[1]) Loc. cit.
[2]) Anorg. Fermente.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 257 (1903).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 367 (1906).
[5]) Z. f. Elektrochem. **11**, 790 (1905).

noch bei so fein verteilten Stoffen einstellen, wie es die Enzyme, Metallsole usw. sind. Ich hoffe, möglicherweise bei der Zersetzung des Phenylthiocarbamids unter dem Einfluss kleiner Kohlenmengen eine Reaktion zu erhalten, die im Typus durchaus den Enzymreaktionen gleicht.

Noch eine Beobachtung ist vielleicht erwähnenswert: Schüttelt man Benzoylchlorid mit Natronlauge und Kohle, so verschwindet der Geruch nach dem Benzoylchlorid viel rascher, und die Benzoesäurekristalle, die nach der Gleichung:

$$C_6H_5COCl + NaOH = C_6H_5COOH + NaCl$$

auftreten, erscheinen viel geschwinder als ohne Kohle. Hier wirkt letztere vielleicht nur dadurch, dass sie die Berührungsfläche zwischen dem Benzoylchlorid und der wässerigen Natronlaugelösung, die sich ja nicht mischen, vergrössert. Es sei bemerkt, dass Suida[1]) genau die gleiche Wirkung beobachtet hat, als er Baumwolle mit Benzoylchlorid und Natronlauge schüttelte.

b. Über das Absetzen von Kohlesuspensionen.

Die Adsorptionsversuche boten reichlich Gelegenheit, die oft merkwürdigen Erscheinungen zu beobachten, die beim Absetzen der in der Flüssigkeit aufgeschwemmten Kohle eintreten. Zunächst war ein Einfluss der innern Reibung der Flüssigkeit deutlich: Suspensionen in Äther und Benzol setzen sich viel rascher ab als solche in Wasser und Alkohol[2]).

Interessanter waren die Wirkungen, die sich offenbar nur chemisch oder elektrisch erklären lassen, da die Änderungen der innern Reibung viel zu gering waren. Die Rolle des OH'-Ions ist bereits erwähnt worden (Seite 34). Die Kohlesuspensionen, die man durch kleine OH'-Konzentrationen erhält, werden wie andere Suspensionen durch Elektrolyte gefällt, und zwar auch nach denselben Gesetzmässigkeiten (vorherrschen der Wertigkeit des Kations), soweit qualitative Versuche es lehren konnten. Da konzentrierte OH'-Ionlösungen diese Elektrolytwirkungen ausüben mussten, reines Wasser anderseits nicht suspendierend wirkt, war ein Maximum des OH'-Ioneneinflusses vorauszusehen, der auch vorhanden war.

Eine ähnliche Bedeutung hat dies Ion in einer Reihe von andern Erscheinungen:

---

[1]) Färberzeitung 1905, 105.

[2]) A. Müller, Ber. d. d. chem. Ges. **37, 11** (1904).

Wohl bekannt ist die von Gad[1]) beobachtete, von Quincke[2]) näher untersuchte emulgierende Wirkung des OH'-Ions auf Öle, die etwas Ölsäure enthalten.

Jakobson[3]) fand ein Maximum der begünstigenden Wirkung des Alkalis auf die H_2O_2-Zersetzung durch Emulsin-, Pankreas- und Malzferment.

Bredig[4]) beobachtete das Gleiche bei der H_2O_2-Zersetzung durch Metallsole, deren Beständigkeit in Parallele damit durch ein Maximum geht.

Viele Emulsionen, wie Milch, das neuerdings in den Handel gebrachte „wasserlösliche Schmieröl" u. a. m., haben ihre Beständigkeit kleinen OH'-Konzentrationen zu verdanken; die Alkaleszenz vieler Flüssigkeiten im lebenden Protoplasma ist derart, dass dadurch Kolloide ausgezeichnet suspendiert werden[5]).

Überraschend erscheint mir die Beobachtung, dass Pikrinsäure eine ganz ähnliche, wenn auch nicht gleich starke Wirkung zeigte, und dass das auch hier vorauszusehende Maximum innerhalb eines so engen Konzentrationsbereiches lag, dass es trotz der geringen Löslichkeit der Säure bequem beobachtet werden konnte.

Folgende Tabelle enthält Versuche, bei denen gleiche Kohlenmengen (0·5 g) mit je 50 ccm der Lösung eine Stunde lang bei 25° geschüttelt wurden; die suspendierte Kohle liess man sich dann bei Zimmertemperatur absetzen. Sonst spricht die Tabelle wohl für sich.

Es liegt also zwischen einer 0·01- und 0·005-mol. Lösung ein Maximum der Beständigkeit.

Dass man es hier mit derselben Art von Erscheinung zu tun hat, wie sie bei vielen biologischen[6]) Vorgängen bekannt ist, wird man nicht bezweifeln. Eine Untersuchung dieser Vorgänge wird vielleicht manches aufklären; denn man hat es in diesem Falle mit gut definierten und

---

[1]) Arch. f. Anat. u. Physiol. 1878, 1881.

[2]) Pflüg. Arch. **19**, 129 (1879).

[3]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 349 (1891). Siehe auch Spitzer, Pflüg. Arch. **67**, 615 (1897).

[4]) Bredig u. Müller von Berneck, Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 258 (1899).

[5]) Hier wirken allerdings auch Öl- und Fetthäutchen auf die Oberflächenspannung erniedrigend ein. Ich möchte in diesem Zusammenhang doch erwähnen, dass die begünstigende Wirkung, die nach Lillie [Amer. Journ. of Physiol. **7**, 25 (1902)] kleine OH'-Ionkonzentrationen auf das Wachstum der Larven eines Ringelwurms (Arenicola cristata) ausüben, durch ein Maximum geht.

[6]) Man sehe z. B. Bechhold, Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 385 (1904).

Tabelle 72.

$\frac{a}{v}$	c	Bemerkungen
0·04371	0·02552	Nach 3 Stunden beginnende Klärung; nach 5 Stunden weitgehende Klärung; nach 45 Stunden ganz klar.
0·02186	0·00917	Nach 7 Stunden beginnende Klärung; nach 7 Tagen praktisch klar, d. h. nur die feinsten Kohleteilchen sind noch suspendiert.
0·01093	0·00204	Nach 7 Tagen weitgehende Klärung; nach 19 Tagen praktisch klar.
0·00547	0·00035	Nach 7 Tagen weitgehende Klärung; nach 19 Tagen praktisch klar.
0·00273	Filtrat wasserklar und ungefärbt	Nach 1 Stunde weitgehende Klärung; nach 48 Stunden praktisch klar.

gut messbaren Stoffen zu tun, die sowohl die suspendierende, wie die fällende Wirkung ausüben.

Was die wahrscheinliche Ursache dieser Erscheinung betrifft, so neige ich der Ansicht zu, dass hier langsam verlaufende Reaktionen und damit verknüpfte oberflächenelektrische Einflüsse eine sehr starke Erniedrigung der Oberflächenspannung (sf) verursachen und dadurch die Emulgierung bedingen. Quincke[1]) war wohl der erste, der zeigte, dass verdünnte Alkalien, ferner Gallenlösung usw., welche, wie erwähnt, Öle emulgieren, auch deren Oberflächenspannung gegen die wässerige Lösung stark und zunehmend erniedrigen. Noch lehrreicher ist vielleicht die Angabe von v. Lerch[2]), dass die Oberflächenspannung von Benzol gegen Wasser durch OH'-Ion und Pikrinsäure andauernd weiter erniedrigt wird, ohne dass man sich einem Gleichgewicht nähert; dies darf wohl durch eine chemische Einwirkung erklärt werden.

Um welche Reaktionen es sich bei der Kohle handelt, ist allerdings nicht ganz einfach zu sagen; da Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam mit ihr reagiert, wie bereits Saussure[3]) gefunden hat, so ist es möglich, dass es diese Reaktion ist, welche sich, durch die Gegenwart des Alkalis sicher begünstigt, hier äussert. Die Pikrinsäure ist anderseits einer der aller reaktionsfähigsten Stoffe; man könnte möglicherweise die amorphe Kohle als überaus hochkondensierten aro-

[1]) Wied. Ann. **35**, 580 (1888).
[2]) Loc. cit.
[3]) Loc. cit.

matischen Kohlenwasserstoff ansprechen, wie es wohl zuerst V. Meyer[1]) auf Grund des Verhaltens der Mellithsäure getan hat, und die Verbindungsfähigkeit der Pikrinsäure mit hochmolekularen aromatischen Kohlenwasserstoffen hier wieder finden.

Es muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass die primäre Ursache des Suspendiertbleibens wohl eine elektrische ist: dafür spricht der Einfluss der Wertigkeit bei der Fällung und der Umstand, dass das Suspendiertsein in Lösungsmitteln mit kleinen Dielektrizitätskonstanten (Benzol) nicht beobachtet wurde; diese oberflächenelektrische Eigentümlichkeit dürfte aber durch die erwähnten chemischen Reaktionen bedingt sein.

Schliesslich möchte ich nicht übergehen, dass kleine Unterschiede in der Absetzungsgeschwindigkeit, die nicht von der innern Reibung abhingen, auch sonst vielfach bemerkt wurden. So setzte sich die Kohle in den Lösungen der aromatischen Säuren, der Trichloressigsäure, Citronensäure durchweg auffallend viel langsamer ab (manchmal erst in ein bis zwei Tagen) als in Lösungen der Fettsäuren und der Mono- und Dichloressigsäure und anderes mehr.

II. Bedeutung der Adsorptionsvorgänge für andere Erscheinungen.

Es liegt nun nahe, die hier gefundenen Gesetzmässigkeiten an den mannigfachen Erscheinungen zu erproben, die in den letzten Jahren immer entschiedener als Adsorptionsvorgänge aufgefasst worden sind. Ich meine die Vorgänge beim Färben, Gerben, bei vielen biologischen Erscheinungen, wie der Agglutination usw.

Für das Färben lehrt die absolute Parallelität der Versuche von v. Georgievics[2]), Appleyard und Walker[3]) und mir, welche sogar bis zur Geltung der allgemeinen Gleichung und der Gleichheit des Wertes des Exponenten geht, dass jedenfalls der eine Grundvorgang des Färbens eine Adsorption ist. Dass dadurch noch eine Reihe von Punkten nicht erklärt werden, folgt allein schon daraus, dass, wenn es sich nur um die Adsorption nicht kolloidaler Stoffe handelte, alles Gefärbte „nicht waschecht“ wäre; es müsste ja, um das Gleichgewicht wieder herzustellen, stets Farbstoff in das reine Waschwasser übertreten. Die Waschechtheit wird wohl durch mancherlei bedingt, durch Bildung lockerer Verbindungen, durch das Auftreten von Kolloidkomplexen usw. Hier werden chemische Eigentümlichkeiten eine einschneidende Rolle

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **4**, 806 (1871).
[2]) Loc. cit.
[3]) Loc. cit. Siehe S. 70—72.

spielen; Gegner der „Adsorptionstheorie", wie Knecht[1]), Suida[2]), haben daher in ihrer Auffassung oft durchaus recht; nur dass sie meist zu weit verallgemeinern.

Die Bedeutung der Adsorption für biologische Vorgänge haben neuerdings vor allem Biltz[3]), dann Nernst[4]), Craw[5]) u. a. mit Nachdruck betont. Trotzdem hat sich der Gedanke, dass es sich bei vielen physiologischen Erscheinungen um Adsorptionen handele, nur wenig Bahn gebrochen; man scheint das Gefühl zu haben, als ob diese Wirkungen nur geringe Werte erreichen (vielleicht verleitet durch die geringe Adsorption bei den meisten Salzen), und als ob man sie als zufällige Störungen vernachlässigen[6]) könne. Gerade das Gegenteil ist der Fall; es ist thermodynamisch notwendig, dass an jeder Oberfläche, sofern nur die Oberflächenspannung durch den gelösten Stoff geändert wird[7]), Konzentrationsänderungen auftreten; ist diese Oberfläche gross, und die Oberflächenspannung stark beeinflussbar, so werden auch diese Konzentrationsänderungen gross sein; bei der Kohle wurden Adsorptionen bis zu 100% beobachtet.

Beträchtlicher wie bei der Kohle ist die Oberflächenentwicklung bei den Lebewesen; zu der grossen Oberfläche der Zellwände tritt die noch grössere der kolloidal aufgeschwemmten Eiweissstoffe usw. Zweifel-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **21,** 2804 (1888); **22,** 1120 (1889) u. a. m.

[2]) Färberzeitung **1905,** 105, 124, 140 u. a. m.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **48,** 615 (1904).

[4]) Z. f. Elektroch. **10,** 377 (1904).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chem. **52,** 569 (1905).

[6]) Ich glaube auch, dass vor allem durch Berücksichtigung der Adsorption Klarheit über die kapillarelektrischen Erscheinungen zu erhoffen ist, die durch die Untersuchungen Billitzers noch keineswegs gebracht ist.

[7]) Es ist vielleicht nicht unnötig, auch auf diese Bedingung hinzuweisen, da man oft in der Literatur die Auffassung findet, dass es sich bei der Adsorption nicht um Oberflächenerscheinungen handeln könne, weil nicht alle Oberflächen sie hervorrufen (siehe z. B. Dauwe, Beiträge zur Phys. u. Path. **6,** 426. 1905). Dies ist aber selbstverständlich dann nicht der Fall, wenn die Oberflächenspannung des festen Stoffes gegen das Lösungsmittel zu klein ist, um weiter vermindert zu werden; es braucht damit noch keine grosse Löslichkeit verknüpft zu sein; denn die kolloidalen Stoffe, um die es sich fast ausschliesslich handelt, können wohl durch die mangelnde Diffusion viel weniger löslich scheinen, als wie sie es wirklich sind. So dürften Glas und Wasser gut ineinander löslich sein (man denke an die Glaslösungen von Barus, Amer. Journ. of Science **41,** 110. 1891), ohne dass die gewöhnliche Löslichkeit merklich ist. Sie äussert sich aber gerade darin, dass die Oberflächenspannung durch gelöste Stoffe nicht stark verändert wird, dass also keine nennenswerte Adsorption statt hat. Gerade an Glaspulver u. a. vermisst Dauwe die Adsorption und wird daher zu der genannten irrtümlichen Auffassung geführt.

los besteht einer der wesentlichsten Unterschiede zwischen Reagensglas und Protoplasma gerade darin, dass dort das Volumen gross, die Oberfläche klein, hier das Volumen klein, die Oberfläche aber gross ist. Es dürften also in der organisierten Substanz Adsorptionsvorgänge im grössten Massstabe zu erwarten sein.

Hier handelt es sich aber vielfach um Adsorption von kolloidalen Stoffen, für die möglicherweise die gefundenen Gesetzmässigkeiten nicht mehr im vollen Umfange gelten. Zwar ähneln die von Biltz[1]) gegebenen Kurven für die Adsorption umkehrbarer Kolloide durch Fasern usw. den meinen, zeigen aber, wenn man die Werte in das logarithische Diagramm einträgt, manche Unregelmässigkeiten[2]).

Ferner habe ich keine eigenen experimentellen Erfahrungen auf diesem Gebiet, so dass ich schwer zu beurteilen vermag, wie weit es sich um gut gekennzeichnete Gleichgewichte handelt, wie weit die Stoffe tatsächlich kolloidal sind usw. Obwohl ich manche Punkte ausführen könnte, welche die Auffassung der Agglutination, der Wechselwirkung von Toxin und Antitoxin als Adsorptionsvorgänge stützen dürfte, verzichte ich auf ein näheres Eingehen.

Nur einiges grundsätzlicher Natur möchte ich noch erwähnen: das, was die Adsorption vor allem auszeichnet, ist die Nichtproportionalität zwischen Konzentration in der Lösung und Konzentration an der Oberfläche, die Tatsache, dass schon bei kleinen Konzentrationen in der Lösung grosse an der Oberfläche sein können. Und gerade eine solche Verteilung, die in einem Gegensatz zum Henryschen Gesetz steht, erscheint in vieler Hinsicht für die Lebensvorgänge charakteristisch. Durch Adsorptionswirkungen wird die grosse Rolle kleiner Mengen verständlich, wird begreiflich, dass ein Stoff an einer Stelle des Organismus sich anhäuft, an einer andern fehlt. Da weiter die Oberflächenkonzentration gerade mit sinkender Konzentration in der Lösung relativ ansteigt, können Adsorptionseinflüsse in entscheidender Weise Einflüssen der Massenwirkung entgegentreten und so zu Reguliervorrichtungen Anlass geben, ohne die solch eigentümliche stationäre Zustände, wie sie das lebende Protoplasma darstellt, nicht möglich wären.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2963 (1905).

[2]) Es scheinen ziemlich mannigfaltige Verhältnisse vorzuliegen; nach einigen Versuchen, die Herr Losev so liebenswürdig war, für mich auszuführen, wird kolloidales $Fe(OH)_3$ in Lösung durch Kohle überhaupt nicht adsorbiert; kolloidales Arsentrisulfid mässig stark, aber, wie zu erwarten war, nicht umkehrbar.

III. Zusammenfassung.

a. Als experimentelle Ergebnisse dieser Untersuchung möchte ich aufführen:

1. Es handelt sich bei der Adsorption von gelösten Stoffen durch Kohle um gut definierte Gleichgewichte, die von beiden Seiten sehr rasch erreicht werden.

2. Die Adsorptionsisotherme wird in verdünnten Lösungen bei den verschiedensten Lösungsmitteln und gelösten Stoffen durch die Gleichung:

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = \alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{-\frac{1}{n}}$$

dargestellt, wo v das Flüssigkeitsvolumen, m die Kohlenmenge, a die Gesamtmenge des gelösten Stoffes, x die adsorbierte Menge, α und n Konstanten sind, die von der Temperatur und der Art des gelösten Stoffes abhängen (siehe aber Punkt 3); da λ nur von $\frac{a}{v}$ abhängt, ist der Ausdruck:

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x}$$

für gegebenes $\frac{a}{v}$ aber wechselndem m konstant; er entspricht einer Differentialgleichung:

$$dx = \lambda \frac{a-x}{v} dm.$$

Entwickelt man die Gleichung der Isotherme in eine Reihe und vernachlässigt die höhern Glieder, so erhält man die Formel:

$$\frac{x}{m} = \beta c^{\frac{1}{p}} = \beta \left(\frac{a-x}{v}\right)^{\frac{1}{p}},$$

wie sie bisher stets als charakteristisch für Adsorptionen angesehen wurde, und zwar ist $\beta = \alpha$ und $\frac{1}{p} = 1 - \frac{1}{n}$.

3. Der Exponent $\frac{1}{n}$ liegt bei gegebener Temperatur in überaus engen Grenzen (zwischen 0·5 — 0·8), unabhängig von der Natur des Lösungsmittels, gelösten Stoffes und adsorbierenden Stoffes (ausser Kohle noch Seide, Baumwolle und Wolle).

4. Nicht gültig ist die Adsorptionsisotherme in wässerigen Lösungen stark dissociierter und Hydroxylionen abspaltender Stoffe.

5. In wässeriger Lösung sehr schwach adsorbiert wurden anorganische Salze (mässig stark organische Salze) und Säuren, ferner Stoffe, in denen Hydroxylgruppen angehäuft sind (Zucker); mittelmässig stark

aliphatische Säuren und aromatische Säuren, welche die Sulfogruppe enthielten; sehr stark aromatische Säuren, Chlor, Brom, Phenylthioharnstoff u. a. m.

6. Umgekehrt wurde nur in Lösung von Wasser, Schwefelsäure, Salzen (Glaubersalz) adsorbierbare Stoffe, wie Brom, Benzoesäure usw. stark adsorbiert; in organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther Anisol, Benzol, Aceton waren die Adsorptionen überhaupt klein oder nur mässig stark.

7. Es wurde keine negative Adsorption beobachtet; so wurde Essigsäure in Anisol und umgekehrt Anisol in Eisessig adsorbiert (nicht ganz sicher festgestellt).

8. Die Adsorption ist von der Natur des festen adsorbierenden Stoffes (von sekundären Einflüssen abgesehen, und soweit es sich nicht um ausgesprochen quellbare Stoffe handelt) unabhängig. Denn die Reihenfolge, in der die organischen Säuren von Seide adsorbiert werden [nach Appleyard und Walker[1])], ist praktisch die gleiche wie bei der Kohle; und das Verhältnis der Adsorptionswerte der Pikrinsäure in Wasser und Alkohol bei Kohle und Seide ist beinahe genau dasselbe.

9. Der Temperatureinfluss ist gering.

10. In wässerigen Lösungen von Essigsäure wurde im Bereich von 0—94° für eine der Isopneumen ähnliche Beziehung (d. h. für konstantes $\frac{a}{v}$ und variables λ) die Gleichung:

$$\lg \lambda_t = \lg \lambda_0 - \gamma \left[\lg \left(\frac{a}{v}\right)\right] t$$

gefunden, wo λ_0 der λ-Wert für 0°, t die Temperatur in Celsiusgraden und γ eine Konstante ist.

Für eine der Isosteren nahestehende Beziehung (d. h. für konstantes λ und variables $\frac{a}{v}$) ergab sich:

$$\left(\frac{a}{v}\right)_t = \left(\frac{a}{v}\right)_0 - (\varrho - \varrho' \lambda) t,$$

wo ϱ und ϱ' Konstante sind.

11. Es wurde eine Reihe Reaktionsbeschleunigungen durch Kohle beobachtet: So bei der Oxydation von Ameisensäure, Citronensäure und Mandelsäure, von Glycerin, bei der Hydrolyse von Chlor und Brom (?), bei der Esterifizierung von organischen Säuren in alkoholischer Lösung;

---

[1]) Loc. cit.

ferner wurde eine Zersetzung des Phenylthioharnstoffes durch Kohle gefunden.

12. Als eine Folge von Reaktionen an der Oberfläche ergab sich eine Verkleinerung der c-Werte bei kleinen Konzentrationen und dadurch verursacht eine Vergrösserung der Werte von λ. Umgekehrt musste erwartet werden, dass Reaktionen an Oberflächen bei zunehmender Konzentration des reagierenden Stoffes und gegebener Oberflächengrösse immer weniger beschleunigt werden, um schliesslich eine von der Konzentration nahe unabhängige Geschwindigkeit zu erreichen.

13. Hydroxylion wirkt suspendierend auf Kohle, und zwar existiert ein Maximum dieser Wirkung; den gleichen Einfluss übt Pikrinsäure aus; auch bei ihr lässt sich das Maximum trotz des geringen Konzentrationsbereiches gut beobachten. Die Suspensionen werden durch Elektrolyte gefällt.

b. Als theoretische Ergebnisse möchte ich feststellen:

1. Die Adsorptionserscheinungen lassen sich zweckmässig auf Änderung der Oberflächenspannung „fest—flüssig“ zurückführen, und zwar auf den (schon von Gibbs) gegebenen Satz: dass Stoffe, die die Oberflächenspannung erniedrigen, adsorbiert werden müssen, und umgekehrt.

Dies drückt sich analytisch in der Gleichung:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT}\frac{d\sigma}{dC}$$

aus; hier ist Γ der Überschuss an gelöstem Stoff, der wirklich an der Oberfläche vorhanden ist, über die Menge, die dort wäre, wenn die Konzentration sich gleichmässig bis zur Grenzfläche ausdehnte, pro Oberflächeneinheit gerechnet; σ ist die Oberflächenspannung, C die Konzentration, und zwar die Gesamtkonzentration $\frac{a}{v}$, R und T haben die bekannte Bedeutung.

2. Als Folgerung aus diesem Satze ergibt sich (auch nach Gibbs): dass kleine Mengen eines gelösten Stoffes wohl die Oberflächenspannung stark erniedrigen, nicht aber stark erhöhen können.

Hiernach liess sich voraussehen:

3. Dass die Oberflächenspannungskurven von Gemischen zweier Stoffe wohl ein Minimum haben könnten oder unterhalb der geraden Verbindungslinie der Oberflächenspannungen der beiden reinen Stoffe liegen dürften, dass sie aber im allgemeinen kein Maximum haben würden.

Dies bestätigt sich:

4. für die Oberflächenspannung „flüssig—gasförmig“ in Gemischen zweier Flüssigkeiten.

Übertrug man dies Ergebnis auf die Oberflächenspannung „fest—flüssig“, was

5. wegen der empirisch gefundenen grossen Ähnlichkeit der verschiedenen Oberflächenspannungserscheinungen berechtigt war, so ergaben sich folgende Sätze:

6. Negative Adsorptionen sind selten und, wenn überhaupt vorhanden, sehr klein (vgl. Punkt a, 7).

7. Daher wird ein Stoff A im Lösungsmittel B und ein Stoff B im Lösungsmittel A adsorbiert (vgl. Punkt a, 7).

8. In einem Lösungsmittel mit grosser Oberflächenspannung (sf) werden Stoffe im allgemeinen um so stärker adsorbiert, je kleiner deren Oberflächenspannung (sf) ist (vgl. Punkt a, 5).

9. Nur in einem Stoff mit grosser (sf) treten starke Adsorptionen ein; in einem Stoff mit kleiner (sf) sind die Adsorptionen im allgemeinen gering (vgl. Punkt a, 6).

Geht man einen Schritt weiter und verknüpft die empirisch gefundene Adsorptionsisotherme (Punkt a, 2) mit der thermodynamisch gegebenen Gleichung (Punkt b, 1), so ergibt sich

10. für verdünnte Lösungen eine Gleichung für die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration, die sich befriedigend für die Erniedrigung der Oberflächenspannung (fg) von Wasser auf Zusatz geringer Stoffmengen (Fettsäuren) anwenden lässt.

Es lässt sich hieraus schliessen,

11. dass das Wesentliche in der Gestalt der Adsorptionsisotherme, das starke Ansteigen der Oberflächenkonzentration bei kleinen Konzentrationen in der Lösung, darauf zurückzuführen ist, dass kleine Mengen eines gelösten Stoffes die Oberflächenspannungen verhältnismässig viel stärker vermindern als grössere.

Zieht man noch die zweite empirisch gefundene Tatsache hinzu, dass der Einfluss des festen adsorbierenden Stoffes nur sekundär von Bedeutung ist (vgl. Punkt a, 8), so liess sich

12. die Oberflächenspannung (sf) als eindeutige Funktion der Konzentration $\frac{a}{v}$ auffassen; die Versuche mit konstantem $\frac{a}{v}$ und variablem m waren somit Versuche bei konstanter Oberflächenspannung. Daraus durfte für die Verteilung bei dem differentialen Vorgange eine Gültigkeit des Henryschen Satzes abgeleitet werden, was zur Formel:

$$dx = \lambda \frac{a - x}{v} dm$$

führte; diese entsprach der beobachteten (vgl. Punkt a, 2).

13. Das thermische Verhalten (vgl. Punkt a, 10) spricht für ein geradliniges Sinken der Oberflächenspannung (sf) mit der Temperatur.

14. Die Adsorbierbarkeit eines Stoffes in wässeriger Lösung (mit andern Worten, die Grösse seiner Oberflächenspannung (sf), vgl. b, 8 und 9) steht mit einer Reihe anderer Eigenschaften desselben in wässeriger Lösung im Zusammenhang: und zwar wird ein Stoff in Wasser in Wasser umso stärker adsorbiert, je stärker er im allgemeinen die Oberflächenspannung (fg) erniedrigt, die Kompressibilität, die Lösefähigkeit erhöht und anderes mehr.

Zum Schluss möchte ich des anregenden Verkehrs mit Freunden und Kollegen im Leipziger physik.-chem. Institut gedenken und auch an dieser Stelle Herrn Geh.-Rat Ostwald, Herrn Prof. Bodenstein, vor allem den Herren Prof. Luther und Liebmann für mannigfache Unterstützung danken.

Leipzig, Physik.-chem. Institut.
Juni 1906.

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.